



**Marta de Nazaré Branco**

Licenciada em Ciências de Engenharia Química e Bioquímica

## **Estudo de Metodologias de Previsão da Temperatura de Cristalização de Adubos Líquidos**

Dissertação para obtenção de Grau de Mestre em Engenharia  
Química e Bioquímica

Orientador: Engenheiro João Nuno Oliveira Alves  
Responsável de Produção, Departamento de Produção  
SOPAC, S.A.

Coorientador: Professor Doutor Mário Fernando José Eusébio,  
Professor Auxiliar, FCT NOVA

Júri:

Presidente: Professora Doutora Isabel Maria de Figueiredo Ligeiro da Fonseca  
Professora Associada

Departamento de Química da FCT NOVA

Arguente: Professora Doutora Isabel Alexandra de Almeida Canento Esteves Esperança  
Professora Auxiliar

Departamento de Química da FCT NOVA

Vogal: Engenheiro João Nuno Oliveira Alves

Responsável de Produção

Departamento de Produção, SOPAC, S.A.



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

**Dezembro, 2020**



**Marta de Nazaré Branco**

Licenciada em Ciências de Engenharia Química e Bioquímica

## **Estudo de Metodologias de Previsão da Temperatura de Cristalização de Adubos Líquidos**

Dissertação para obtenção de Grau de Mestre em Engenharia  
Química e Bioquímica

Orientador: Engenheiro João Nuno Oliveira Alves  
Responsável de Produção, Departamento de Produção  
SOPAC, S.A.

Coorientador: Professor Doutor Mário Fernando José Eusébio,  
Professor Auxiliar, FCT NOVA

Júri:

Presidente: Professora Doutora Isabel Maria de Figueiredo Ligeiro da Fonseca  
Professora Associada

Departamento de Química da FCT NOVA

Arguente: Professora Doutora Isabel Alexandra de Almeida Canento Esteves Esperança  
Professora Auxiliar

Departamento de Química da FCT NOVA

Vogal: Engenheiro João Nuno Oliveira Alves

Responsável de Produção

Departamento de Produção, SOPAC, S.A.



## **Estudo de Metodologias de Previsão da Temperatura de Cristalização de Adubos Líquidos**

Copyright © Marta de Nazaré Branco, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.



## Agradecimentos

Concluída mais uma etapa da minha vida acadêmica, não poderia deixar de agradecer a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para que tal fosse possível, apoiando-me em todas as situações, fossem elas boas ou menos boas.

Em primeiro lugar, quero agradecer à Engenheira Paula Alves pela oportunidade e confiança, por toda a ajuda e disponibilidade ao longo destes meses. Ao Engenheiro João Alves, por quem tive a sorte de ser orientada, obrigada por toda a sua disponibilidade, apoio e confiança ao longo deste estudo.

Ao Professor Mário Eusébio, por toda a dedicação e apoio na elaboração dos diagramas ternários, que tanto trabalho deram. Agradeço também por todos os conselhos e críticas construtivas que fizeram de mim uma pessoa capaz de fazer mais e melhor. Obrigada também por toda a disponibilidade e reuniões fora de horas.

Ao Professor João Paulo Crespo e à Doutora Carla Brazinha por me terem emprestado o banho termostático para que fosse possível realizar os ensaios na faculdade.

À Dona Mariana, Guida e Carlos e a todo o pessoal do laboratório por terem sido extraordinários comigo desde o início. Obrigada por toda a ajuda no laboratório, companhia, simpatia e bom humor.

Às amigas maravilhosas que tive o prazer de conhecer na faculdade, Raquel Mariano, Mariana Cantiga, Linda Silva e Joana Galamba, obrigada por toda a paciência, conselhos, dicas e palavras de encorajamento.

Quero também agradecer às minhas irmãs do coração por todo o apoio, amizade, todos os desabaços e me incentivarem a querer sempre ser melhor. Um especial agradecimento à Juliana por estar sempre presente em todas as etapas da minha vida.

Por último, agradeço à minha família pelo apoio incondicional e conselhos. À minha mãe pelo sacrifício e motivação. Ao meu pai por me inspirar a ser uma pessoa com objetivos e não desistir facilmente. Ao meu namorado pela enorme paciência e por ser o meu maior apoio nos bons e maus momentos.

Obrigada a todos!





## Resumo

A determinação da temperatura de cristalização em laboratório é um processo demorado, tendo consequência no tempo de resposta ao cliente e, para além disso, acarreta custos para o laboratório, nomeadamente em matérias-primas. Assim sendo, o presente estudo tem como objetivo propor metodologias de previsão da temperatura de cristalização de adubos líquidos e, posteriormente, uma análise de risco aos fatores que mais impacto podem apresentar na temperatura de cristalização.

O estudo engloba 360 resultados de temperaturas de cristalização divididos em 15 sistemas de acordo com as matérias-primas presentes na formulação do adubo. O método proposto estima a temperatura de cristalização com base nas reações que podem ocorrer entre matérias-primas e nos sais que se possam formar. A temperatura de cristalização obtida pelo método foi estimada de acordo com a curva de solubilidade ou de cristalização, dependendo do sal que se forma na fase sólida.

Após a implementação do método concluiu-se que 75% dos resultados se encontram dentro dos limites estipulados, sendo que o sistema Ureia- $\text{H}_3\text{PO}_4$ -KCl tem um sucesso de previsão de 92%, os sistemas 20N- $\text{H}_3\text{PO}_4$ - $\text{KNO}_3$  e 32N- $\text{H}_3\text{PO}_4$ - $\text{KNO}_3$  de 85% e 90%, respetivamente.

Por último, com o propósito de determinar quais os fatores que mais impacto apresentam na temperatura de cristalização, identificou-se 10 riscos e realizou-se uma análise de risco através da ferramenta de análise dos modos de falha e seus efeitos (AMFE). Desta concluiu-se que as causas com mais impacto são impurezas, contaminação cruzada, não comum e a reprodutibilidade do método.

**Palavras-Chave:** Adubos Líquidos, Temperatura de Cristalização, Metodologia de Previsão, Análise de Risco.



## Abstract

The determination of the crystallization temperature in the laboratory is a time-consuming process, resulting in a longer response time to the customer and additional costs for the laboratory, namely in raw materials. Therefore, this study aims to propose methodologies for predicting the temperature of crystallization of liquid fertilizers and, subsequently, a risk analysis of the factors that may have the greatest impact on the temperature of crystallization.

The study includes 360 results of crystallization temperatures divided into 15 systems according to the raw materials present in the fertilizer formulation. This method estimates the crystallization temperature based on the reactions that can occur between raw materials and the salts that may be formed. The crystallization temperature obtained by the method was estimated according to the solubility or crystallization curve, depending on the salt that forms in the solid phase.

After the implementation of the method, it was concluded that 75% of the results are within the stipulated limits, with the Urea- $\text{H}_3\text{PO}_4$ -KCl system having a prediction success of 92%, the 20N- $\text{H}_3\text{PO}_4$ - $\text{KNO}_3$  85% and the 32N- $\text{H}_3\text{PO}_4$ - $\text{KNO}_3$  90%.

Finally, in order to determine which factors have more impact on the crystallization temperature, 10 risks were identified and a risk analysis was carried out using the failure mode and its effects analysis tool (AMFE). From the analysis it was concluded that the causes with more impact are impurities, cross contamination, common ion and the reproducibility of the method.

**Key words:** Liquid Fertilizers, Crystallization Temperature, Forecasting Methodology, Risk Analysis.



## Índice

1	Enquadramento e Motivação .....	1
1.1	Objetivos.....	4
2	Introdução .....	5
2.1	Temperatura de Cristalização dos Adubos Líquidos .....	5
2.2	Fatores que influenciam a temperatura de cristalização .....	12
3	Materiais, Métodos e Metodologias .....	17
3.1	Preparação laboratorial da amostra e análise desta .....	17
3.1.1	Preparação laboratorial do adubo líquido .....	17
3.1.2	Determinação do teor em nutrientes.....	18
3.1.3	Determinação da temperatura de cristalização em laboratório .....	19
3.2	Previsão da temperatura de cristalização .....	21
3.2.1	Determinação da fase sólida através do <i>software Aspen Plus</i> .....	24
3.3	Ensaio laboratorial para determinar os fatores que podem influenciar a temperatura de cristalização .....	25
3.3.1	Apreciação do risco.....	29
4	Apresentação e Discussão de Resultados .....	31
4.1	Metodologia para prever a temperatura de cristalização.....	31
4.2	Resultados obtidos pelo método de previsão da temperatura de cristalização.....	44
4.3	Resultados obtidos para os fatores que podem influenciar a temperatura de cristalização .....	53
4.3.1	Apreciação do risco.....	64
5	Conclusões e Propostas de Trabalho Futuro .....	69
5.1	Propostas de trabalho futuro .....	70
	Anexo A – Índice de gravidade, ocorrência e deteção para elaboração da AMFE .....	77
	Anexo B – Resultados dos sistemas NPK .....	81



## Índice de Figuras

Figura 1.1 - Esquema do processo de produção dos adubos líquidos.....	3
Figura 2.1 - Gráfico de Miers and Isaac.....	5
Figura 2.2 - Tipos de nucleação.....	6
Figura 2.3 - Diagrama causa-e-efeito para a cristalização do adubo líquido. ....	15
Figura 3.1 - Montagem utilizada para determinar a temperatura de cristalização no laboratório SOPAC.....	19
Figura 3.2 - Montagem utilizada para determinar a temperatura de cristalização no laboratório da faculdade.....	20
Figura 3.3 - Metodologia de previsão da temperatura de cristalização.....	23
Figura 3.4 - Diagrama do processo utilizado no Aspen para a simulação do sistema $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-KCl-H}_2\text{O}$ .....	24
Figura 4.1 - Metodologia utilizada para prever a temperatura de cristalização do sistema Ureia- $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-KCl}$ .....	31
Figura 4.2 - Metodologia utilizada para prever a temperatura de cristalização do sistema 32N- $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-KCl}$ .....	32
Figura 4.3 - Metodologia utilizada para prever a temperatura de cristalização do sistema 20N- $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-KCl}$ .....	33
Figura 4.4 - Metodologia utilizada para prever a temperatura de cristalização do sistema Ureia- $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-KNO}_3$ .....	34
Figura 4.5 - Metodologia utilizada para prever a temperatura de cristalização do sistema 32N- $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-KNO}_3$ .....	35
Figura 4.6 - Metodologia utilizada para prever a temperatura de cristalização do sistema 20N- $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-KNO}_3$ .....	36
Figura 4.7 - Metodologia utilizada para prever a temperatura de cristalização do sistema Ureia- $\text{H}_3\text{PO}_4$ .....	37
Figura 4.8 - Metodologia utilizada para prever a temperatura de cristalização do sistema 32N- $\text{H}_3\text{PO}_4$ .....	38
Figura 4.9 - Metodologia utilizada para prever a temperatura de cristalização do sistema Ureia-KCl.....	38
Figura 4.10 - Metodologia utilizada para prever a temperatura de cristalização do sistema 32N-KCl.....	39
Figura 4.11 - Metodologia utilizada para prever a temperatura de cristalização do sistema 20N-KCl.....	39
Figura 4.12 - Metodologia utilizada para prever a temperatura de cristalização do sistema 32N- $\text{KNO}_3$ .....	40
Figura 4.13 - Metodologia utilizada para prever a temperatura de cristalização do sistema 20N- $\text{KNO}_3$ .....	41

Figura 4.14 - Metodologia utilizada para prever a temperatura de cristalização do sistema $\text{H}_3\text{PO}_4$ -KCl. ....	42
Figura 4.15 - Metodologia utilizada para prever a temperatura de cristalização do sistema $\text{H}_3\text{PO}_4$ - $\text{KNO}_3$ .....	42
Figura 4.16 - Resultados obtidos para o sistema Ureia- $\text{H}_3\text{PO}_4$ -KCl. ....	45
Figura 4.17 - Resultados obtidos para o sistema 32N- $\text{H}_3\text{PO}_4$ -KCl. ....	45
Figura 4.18 - Resultados obtidos para o sistema 20N- $\text{H}_3\text{PO}_4$ -KCl. ....	46
Figura 4.19 - Resultados obtidos para o sistema Ureia- $\text{H}_3\text{PO}_4$ - $\text{KNO}_3$ . ....	46
Figura 4.20 - Resultados obtidos para o sistema 32N- $\text{H}_3\text{PO}_4$ - $\text{KNO}_3$ . ....	47
Figura 4.21- Resultados obtidos para o sistema 20N- $\text{H}_3\text{PO}_4$ - $\text{KNO}_3$ . ....	47
Figura 4.22 - Resultados obtidos para o sistema 32N-KCl. ....	48
Figura 4.23 - Resultados obtidos para o sistema $\text{H}_3\text{PO}_4$ -KCl. ....	48
Figura 4.24 - Resultados obtidos nos ensaios de contaminação cruzada e ião comum. ....	54
Figura 4.25 – Resultados obtidos para a influência do pH. ....	55
Figura 4.26 – Resultados obtidos para a influência da adição de magnésio em sistemas NPK em que a fonte de $\text{K}_2\text{O}$ é o KCl. ....	56
Figura 4.27 - Resultados obtidos para a influência da adição de magnésio em sistemas NPK em que a fonte de $\text{K}_2\text{O}$ é o $\text{KNO}_3$ . ....	57
Figura 4.28 - Resultados obtidos para a influência da adição de cálcio em sistemas NPK em que a fonte de $\text{K}_2\text{O}$ é o KCl. ....	57
Figura 4.29 - Resultados obtidos para a influência da adição de cálcio em sistemas NPK em que a fonte de $\text{K}_2\text{O}$ é o $\text{KNO}_3$ . ....	58
Figura 4.30 - Resultados obtidos para a influência da adição simultânea de magnésio e cálcio em sistemas NPK em que a fonte de $\text{K}_2\text{O}$ é o KCl. ....	58
Figura 4.31 - Resultados obtidos para a influência da adição simultânea de magnésio e cálcio em sistemas NPK em que a fonte de $\text{K}_2\text{O}$ é o $\text{KNO}_3$ . ....	59
Figura 4.32 - Resultados obtidos para a influência da adição de impurezas em sistemas NK. .	60



## Índice de Tabelas

Tabela 2.1 – Fases sólidas determinadas para o sistema $\text{NH}_3\text{-CO(NH}_2)_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-KCl}$ para diferentes razões molares de $\text{NH}_3\text{:H}_3\text{PO}_4$ .....	8
Tabela 2.2 - Fases sólidas determinadas para o sistema $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-KCl}$ para diferentes razões molares de $\text{NH}_3\text{:H}_3\text{PO}_4$ .....	8
Tabela 2.3 - Fases sólidas determinadas para o sistema $\text{CO(NH}_2)_2\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-NH}_3\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-KCl-H}_2\text{O}$ .....	9
Tabela 3.1 - Matérias-primas utilizadas na produção de adubos líquidos.....	17
Tabela 3.2 - Divisão dos sistemas de acordo com as matérias-primas que os constituem. ....	21
Tabela 3.3 - Experiências realizadas para determinação da temperatura de cristalização. ....	22
Tabela 3.4 - Ensaios realizados para estudar a reprodutibilidade do método.....	28
Tabela 4.1- Resultados obtidos para o sistema Ureia- $\text{H}_3\text{PO}_4$ . ....	49
Tabela 4.2- Resultados obtidos para o sistema 32N- $\text{H}_3\text{PO}_4$ . ....	49
Tabela 4.3- Resultados obtidos para o sistema Ureia-KCl. ....	49
Tabela 4.4 - Resultados obtidos para o sistema 20N-KCl. ....	49
Tabela 4.5 - Resultados obtidos para o sistema 32N- $\text{KNO}_3$ . ....	50
Tabela 4.6 - Resultados obtidos para o sistema 20N- $\text{KNO}_3$ .....	50
Tabela 4.7 - Resultados obtidos para o sistema $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-KNO}_3$ .....	50
Tabela 4.8 – Constante de produto solubilidade dos compostos. ....	52
Tabela 4.9 - Resultados da análise ao teor de impurezas das matérias-primas KCl, $\text{KNO}_3$ e $\text{H}_3\text{PO}_4$ . ....	56
Tabela 4.10 - Resultados obtidos para a qualidade da água. ....	61
Tabela 4.11 - Resultados obtidos para a reprodutibilidade do método. ....	63
Tabela 4.12 - Resultado da AMFE.....	65
Tabela A.1 - Tabela utilizada para determinar o índice de gravidade. ....	77
Tabela A.2 - Tabela utilizada para determinar o índice de ocorrência. ....	78
Tabela A.3 - Tabela utilizada para determinar o índice de detecção.. ....	79
Tabela B.1 - Resultados obtidos para o sistema Ureia- $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-KCl}$ .....	81
Tabela B.2 - Resultados obtidos para o sistema 32N- $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-KCl}$ .....	83
Tabela B.3 - Resultados obtidos para o sistema 20N- $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-KCl}$ .....	86
Tabela B.4 - Resultados obtidos para o sistema Ureia- $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-KNO}_3$ .....	88
Tabela B.5 - Resultados obtidos para o sistema 32N- $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-KNO}_3$ .....	89
Tabela B.6 - Resultados obtidos para o sistema 20N- $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-KNO}_3$ .....	90
Tabela B.7 - Resultados obtidos para o sistema 32N-KCl.....	91
Tabela B.8 - Resultados obtidos para o sistema $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-KCl}$ .....	92



## Glossário

AMFE – Análise dos Modos de Falha e Seus Efeitos

D – Índice de Detecção

DAP -  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , Fosfato Diamónio

G – Índice de Gravidade

ICP - *Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometer*

K – Teor em Potássio

$K_{ps}$  – Constante de Produto de Solubilidade

MAP -  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ , Fosfato Monoamónio,

N – Teor em Azoto

NPR – Número Prioritário de Risco

O – Índice de ocorrência

P – Teor em Fósforo

ppm – Partes Por Milhão

Q - Produto Iónico

SOPAC – Sociedade Produtora de Adubos Compostos, S.A

$T_{amb}$  – Temperatura Ambiente

$T_{ambiente}$  – Temperatura Ambiente

$T_{crist}$  – Temperatura de Cristalização

$T_{crist}^{contamin}$  – Temperatura de cristalização após contaminação

$\Delta T_{crist}^{contamin}$  – Diferença de Temperatura de cristalização antes e após contaminação

TMAC – Taxa Média Anual de Crescimento

UAN - *Urea Ammonium Nitrate*, solução 32-N



# 1 Enquadramento e Motivação

A indústria dos adubos é um mercado consolidado com uma grande produção a nível mundial. Em 2018 foram consumidos aproximadamente 190 milhões de toneladas de adubos e segundo um estudo da FAO (*Food and Agriculture Organization of the United Nations*) estima-se que o consumo mundial de adubos deverá atingir cerca de 201 milhões de toneladas em 2022, apresentando uma TMAC (taxa média anual de crescimento) entre 2016 e 2022 de 1,39% [1].

Em Portugal, o consumo de adubos em 2018 foi de 182 mil toneladas. No entanto, fazendo uma análise mais detalhada deste consumo a nível nacional verifica-se um decréscimo, apresentando uma TMAC negativa entre 2014 e 2018 (-3,43%) [2, 3].

Os adubos podem ser classificados em adubos minerais, orgânicos e organominerais. No que diz respeito aos nutrientes, os adubos podem ser distinguidos em elementares, compostos e adubos com micronutrientes. Os principais nutrientes que fazem parte da constituição dos adubos são o N (azoto), P (fósforo) e K (potássio), sendo que por vezes é adicionada uma fonte de micronutrientes. Por último os adubos podem ser sólidos ou líquidos [4].

Em 1840, Justus von Liebig publicou um estudo em que refere que a nutrição vegetal ocorre através de elementos minerais do solo. Após a publicação deste estudo surgiu a fórmula mundialmente conhecida como NPK e iniciou-se então a era dos fertilizantes químicos [4].

A fórmula NPK traduz a percentagem em azoto, fósforo e potássio, respetivamente, que o adubo possui. Assim, um adubo com a fórmula, por exemplo, 8-8-8 apresenta 8% de azoto, 8% de fósforo e 8% de potássio.

Em 1846, surgiu a primeira fábrica de produção de adubos, nomeadamente superfosfatos simples, adubo à base de fósforo, em Inglaterra. No entanto, o grande avanço na indústria dos fertilizantes aconteceu com a síntese da amónia, que possibilitou o aparecimento dos adubos nitrogenados [4, 5].

Até ao ano de 1950 apenas se produziram adubos sólidos, uma vez que o custo de produção destes era mais baixo e conseguiam-se altas concentrações de nutrientes. A partir deste ano iniciou-se a produção de adubos líquidos, e graças à tecnologia moderna de produção foi possível reduzir os custos de fabrico, mesmo para adubos líquidos com altas concentrações de nutrientes [4].

A ADP Fertilizantes, S.A. apresenta-se como uma das maiores produtoras de adubos em Portugal. É um dos 10 centros de produção de fertilizantes da Fertibéria, grupo ao qual pertence. Este grupo possui três unidades fabris em Portugal: Alverca (UFAA), Lavradio (UFAL) e Setúbal (UFAC ou SOPAC).

Esta empresa foi criada em 1997, nascendo da fusão das duas maiores empresas de adubos em Portugal, pertencentes aos grupos Quimigal e Sapec, ocupa uma posição de destaque na produção e comercialização de fertilizantes na Europa, mais especificamente na Península Ibérica [6].

A presente dissertação foi realizada na Unidade Fabril SOPAC, situada em Setúbal.

A SOPAC (Sociedade Produtora de Adubos Compostos, S.A.) possui uma unidade de produção de superfosfatos, uma unidade de produção de adubos compostos granulados e mais recentemente foi criada uma unidade de produção de adubos líquidos.

A unidade de produção de adubos líquidos estava sediada na unidade fabril de Alverca, no entanto, por questões económicas transferiu-se esta unidade para Setúbal, uma vez que todas as matérias-primas se encontravam nesta unidade fabril e por esta fábrica se encontrar mais próxima dos clientes. Assim, em 2017 a SOPAC iniciou a produção de adubos líquidos, sendo que tanto em 2018 como em 2019 produziu cerca de 17 mil toneladas de adubo líquido.

Este estudo tem especial incidência nos adubos líquidos, um produto recente nesta empresa, que apresenta inúmeras vantagens para o cliente, tais como [7, 8]:

- Facilidade de manuseamento;
- Aplicação uniforme, tendo uma melhor distribuição no solo;
- Rápida e simples aplicação e consequente poupança de tempo;
- Transporte e armazenamento simples;
- Compatíveis com herbicidas e pesticidas.

Quanto ao processo de produção dos adubos líquidos este é descontínuo com lotes diários até 30 toneladas. Na figura 1.1 apresenta-se um esquema simplificado do processo de produção.

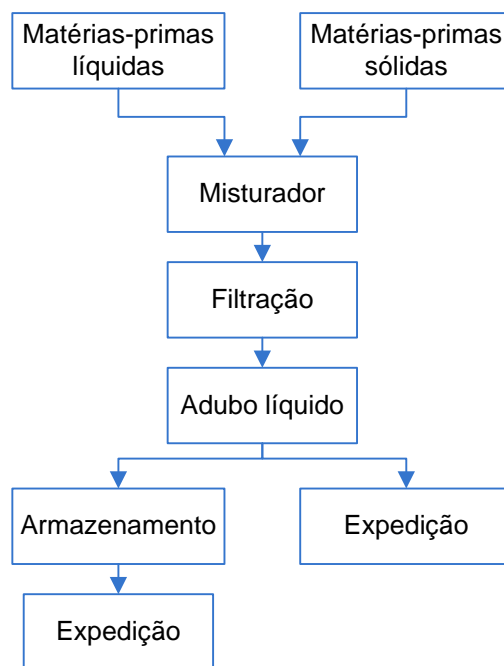


Figura 1.1 - Esquema do processo de produção dos adubos líquidos.

Apesar de todas as vantagens que os adubos líquidos apresentam, têm também uma grande desvantagem, a temperatura de cristalização. A campanha dos adubos líquidos ocorre entre março e outubro e, por esta razão, assumiu-se na empresa que quando a temperatura de cristalização de um adubo é igual ou inferior a 7°C este pode ser comercializado. No entanto, sendo a grande aplicação dos adubos líquidos a fertirrigação, quando o adubo cristaliza os cristais entopem o sistema de fertirrigação, fazendo com que seja necessário proceder à limpeza do equipamento e, como consequência parou-se a adubação e a rega. Assim, é bastante importante a determinação da temperatura de cristalização.

Sempre que uma nova formulação de adubo líquido é pedida à empresa é necessário determinar a sua temperatura de cristalização em laboratório. Esta determinação demora algum tempo, uma vez que se começa a determinação em 15°C e caso o adubo não cristalize desce-se a temperatura, de 2°C em 2°C, até -2°C. Este processo de determinação da temperatura de cristalização faz com que o tempo de resposta ao cliente seja demorado e como é necessário produzir o adubo laboratorialmente existem custos para o laboratório, pois são usadas matérias-primas, reagentes e horas-homem.

## 1.1 Objetivos

O estudo a desenvolver terá como principais objetivos:

- ✓ Estudar a solubilidade das matérias-primas usadas na produção de adubos líquidos;
- ✓ Estudar as reações que podem ocorrer entre matérias-primas;
- ✓ Propor uma metodologia para prever a temperatura de cristalização;
- ✓ Realizar uma análise de risco aos principais fatores que podem influenciar a temperatura de cristalização;



## 2 Introdução

### 2.1 Temperatura de Cristalização dos Adubos Líquidos

Desde que se começou a produzir adubos líquidos, verificou-se a importância de estudar a sua temperatura de cristalização de forma a tornar o seu processo de formulação mais eficaz.

A cristalização é o processo no qual cristais sólidos precipitam a partir de uma solução. Para que ocorra é necessário que exista supersaturação, ou seja, que exista mais soluto dissolvido do que aquele que seria possível segundo o equilíbrio de saturação. A principal força motriz para que a cristalização ocorra é diferença de potencial químico de uma dada substância na solução e no cristal [9].

A diferença entre a temperatura de saturação de uma solução e a temperatura à qual os cristais são detetados pela primeira vez, durante um arrefecimento constante, denomina-se zona metaestável [9–11]. A largura da zona metaestável é normalmente expressa como a diferença de temperatura, que está relacionada com a diferença de concentração [9].

Na figura 2.1 apresenta-se uma adaptação do gráfico *Miers and Isaac* onde é visível a zona metaestável, localizada dentro da região supersaturada [9, 11].

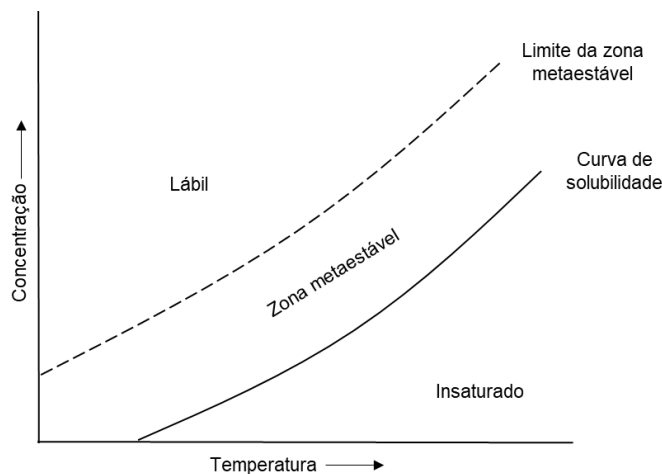


Figura 2.1 - Gráfico de *Miers and Isaac*. Adaptado de [9, 11].

Existem dois passos fundamentais na formação de cristais, sendo estes a nucleação e o crescimento do cristal [9, 12–14]. É na zona metaestável que começa o crescimento dos núcleos, e com a diminuição da temperatura ocorre então a nucleação, já na zona lábil. A concentração diminui com a formação dos cristais e dá-se o crescimento do cristal [9, 10].

A nucleação é o processo de formação de corpos cristalinos dentro de um fluido supersaturado, ou seja, é gerada uma nova fase a partir de uma fase antiga. É definida como uma sequência de processos atômicos ou moleculares onde os átomos ou moléculas de uma fase reagente se reorganizam num núcleo, isto é, formam-se pequenos agregados na nova fase dentro da fase antiga [9, 12, 13]. A figura 2.2 representa de forma simplificada os tipos de nucleação e em que circunstâncias ocorrem.

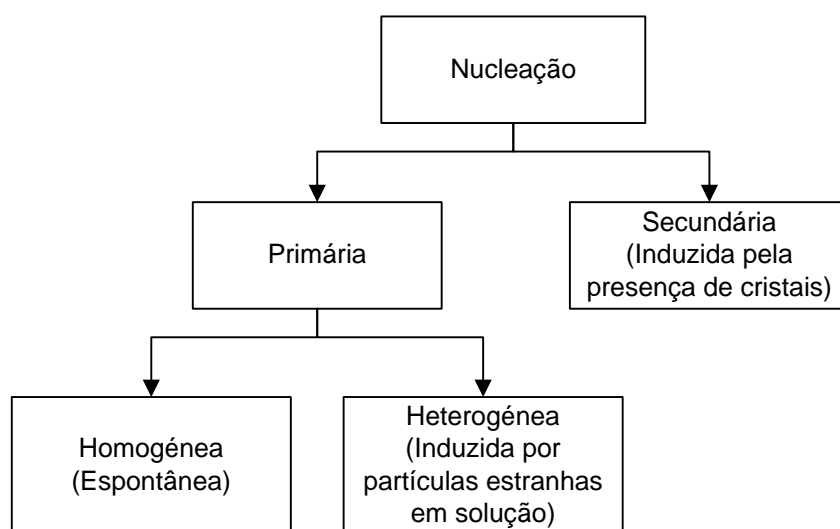


Figura 2.2 - Tipos de nucleação. Adaptado de [9].

A nucleação heterogénea é despoletada pela presença de partículas estranhas em solução, como impurezas, sendo esta a razão pela qual a nucleação em soluções líquidas é heterogénea. Num cenário em que existe baixa supersaturação a nucleação heterogénea é mais viável que a homogénea também devido à presença de impurezas [12, 15].

No que diz respeito ao crescimento do cristal este pode ser descrito em duas etapas, sendo que a primeira engloba o transporte de massa, por difusão ou convecção do soluto da solução, para a superfície do cristal seguido por uma reação de superfície na qual as unidades de crescimento são incorporadas na estrutura cristalina [9].

Ao longo dos anos foram realizados alguns estudos à temperatura de cristalização dos adubos líquidos.

Em 1914, estudou-se o sistema  $\text{NH}_3\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ , amónia, ácido fosfórico, água, respetivamente, a  $25^\circ\text{C}$  concluindo-se que a esta temperatura as fases sólidas que se podem formar são [16]:

- $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$  (Fosfato de monoamónio, MAP);

- $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  (Fosfato de diamónio, DAP);
- $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Fosfato de triamónio).

Neste trabalho também foi estudado o sistema  $\text{K}-\text{H}_3\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$ , potássio, ácido fosfórico e água, respetivamente, a  $25^\circ\text{C}$ , a fim de identificar as fases sólidas formadas consoante a concentração de matérias-primas. Para este sistema concluiu-se que as fases sólidas que se formam são:

- $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ ;
- $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (Fosfato monopotássico);
- $\text{K}_3\text{PO}_4$  (Fosfato tripotássico);
- $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Fosfato tripotássico tri-hidratado);
- $\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Hidróxido de potássio di-hidratado).

Em 1955, realizou-se um estudo, cujo objetivo é a realização de formulações com o máximo de teor em nutrientes possível antes que se atinja a cristalização. Este defende que o total de nutrientes de um adubo não depende apenas da solubilidade de cada matéria-prima, como também das reações que podem ocorrer entre matérias-primas e da solubilidade dos sais que se podem formar a partir destas reações. Como é impossível prever a solubilidade mútua das matérias-primas usadas na formulação, é necessário analisar as solubilidades individuais de cada matéria-prima em laboratório.

Foram estudados os sistemas  $\text{NH}_3-\text{CO}(\text{NH}_2)_2-\text{H}_3\text{PO}_4-\text{KCl}$  (amónia, ureia, ácido fosfórico, cloreto de potássio, respetivamente) e  $\text{NH}_3-\text{NH}_4\text{NO}_3-\text{H}_3\text{PO}_4-\text{KCl}$  (amónia, nitrato de amónio, ácido fosfórico, cloreto de potássio, respetivamente), com uma razão molar  $\text{NH}_3/\text{H}_3\text{PO}_4=1.7$ , para temperaturas abaixo de  $0^\circ\text{C}$  e um pH neutro, a fim de estudar qual a fase sólida que precipita primeiro e, conseqüentemente, limita o teor total de nutrientes [17].

Em 1959, realizou-se novamente um estudo ao sistema  $\text{NH}_3-\text{CO}(\text{NH}_2)_2-\text{H}_3\text{PO}_4-\text{KCl}$ , entre  $0^\circ\text{C}$  e  $25^\circ\text{C}$ , para razões molares  $\text{NH}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$  de 1.7, 1.6 e 1.5 e um estudo ao sistema  $\text{NH}_3-\text{NH}_4\text{NO}_3-\text{H}_3\text{PO}_4-\text{KCl}$  para razões molares  $\text{NH}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$  de 1.7, 1.6 e 1.5, a  $-1.5^\circ\text{C}$ , com o objetivo de estimar a solubilidade [18].

Na tabela 2.1 e 2.2 apresentam-se os resultados obtidos, nestes dois estudos, para o sistema  $\text{NH}_3-\text{CO}(\text{NH}_2)_2-\text{H}_3\text{PO}_4-\text{KCl}$  e  $\text{NH}_3-\text{NH}_4\text{NO}_3-\text{H}_3\text{PO}_4-\text{KCl}$ .

Os resultados obtidos estão apresentados consoante a proporção NPK, ou seja, uma proporção de 1-2-3 quer dizer que o número de unidades de P é o dobro do número de unidades de N e que o número de unidades de K é o triplo do número de unidades de N.

Tabela 2.1 – Fases sólidas determinadas para o sistema  $\text{NH}_3\text{-CO(NH}_2)_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-KCl}$  para diferentes razões molares de  $\text{NH}_3\text{:H}_3\text{PO}_4$ .

Proporção NPK	Rácio molar $\text{NH}_3\text{:H}_3\text{PO}_4$		
	1.5	1.6	1.7
1-3-0	MAP	DAP	DAP
1-2-0	MAP	DAP	DAP
1-1-0	Ureia ou DAP	DAP	DAP
2-1-0	Ureia	Ureia ou DAP	Ureia ou DAP
1-1-1	KCl	KCl	KCl
1-1-2	-	-	KCl
1-1-3	KCl	KCl	KCl
1-1-4	-	-	KCl
1-2-1	MAP	KCl	DAP
1-3-1	MAP	DAP	DAP
1-3-2	-	-	KCl
1-3-3	KCl	KCl	KCl
1-3-4	-	-	KCl
1-2-3	KCl	KCl	KCl
2-1-2	KCl	KCl	KCl
2-1-6	KCl	KCl	KCl
2-2-1	-	-	DAP

Tabela 2.2 - Fases sólidas determinadas para o sistema  $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-KCl}$  para diferentes razões molares de  $\text{NH}_3\text{:H}_3\text{PO}_4$ .

Proporção NPK	Rácio molar $\text{NH}_3\text{:H}_3\text{PO}_4$		
	1.5	1.6	1.7
1-3-0	MAP	DAP	DAP
1-2-0	MAP	DAP	DAP
1-1-0	MAP	DAP	DAP
2-1-0	MAP	DAP	DAP
1-1-1	$\text{KNO}_3$	$\text{KNO}_3$	$\text{KNO}_3$
1-1-2	-	-	$\text{KNO}_3$
1-1-3	$\text{KNO}_3$	$\text{KNO}_3$	$\text{KNO}_3$
1-1-4	-	-	$\text{KNO}_3$
1-2-1	$\text{KNO}_3$	$\text{KNO}_3$	$\text{KNO}_3$
1-3-1	MAP	DAP	DAP
1-3-2	-	-	KCl
1-3-3	KCl	KCl	KCl
1-3-4	-	-	KCl
1-2-3	KCl	KCl	KCl
2-1-2	$\text{KNO}_3$	$\text{KNO}_3$	$\text{KNO}_3$
2-1-6	$\text{KNO}_3$	$\text{KNO}_3$	$\text{KNO}_3$
2-2-1	-	-	$\text{KNO}_3$

Outro sistema com relevância apresentado neste artigo [18] é o  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-NH}_3\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-KCl-H}_2\text{O}$  (ureia, nitrato de amônio, amônia, ácido fosfórico, cloreto de potássio, água, respetivamente) a 0°C. Na tabela 2.3 mostram-se as fases sólidas identificadas consoante a proporção NPK.

Tabela 2.3 - Fases sólidas determinadas para o sistema  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-NH}_3\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-KCl-H}_2\text{O}$ .

Proporção NPK	Fase sólida
1-3-0	DAP
1-2-0	DAP
1-1-0	DAP
2-1-0	DAP
3-1-0	DAP
1-0-1	$\text{KNO}_3$
1-0-2	$\text{KNO}_3$
1-1-1	$\text{KNO}_3$
1-2-1	$\text{KNO}_3$
2-1-1	$\text{KNO}_3$
2-1-2	$\text{KNO}_3$
2-2-1	$\text{KNO}_3$
2-3-1	$\text{KNO}_3$
1-1-2	KCl
1-1-3	KCl
1-3-3	KCl

Em 1989 estudou-se a solubilidade do sistema  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$  a 0°C e 15°C. Até esta data só tinham sido estudados sistemas com pH neutro devido aos problemas de corrosão que surgem quando o pH é ácido. As fases sólidas obtidas foram analisadas por microscopia de luz polarizada, sendo que a 0°C as fases sólidas que podem precipitar são: nitrato de ureia, MAP, ureia, nitrato de amônio e ureia fosfato ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{-H}_3\text{PO}_4$ ) e, a 15°C as fases sólidas identificadas foram ureia e MAP [19].

Um dos sistemas estudados com maior significado nos adubos líquidos é o sistema Ureia-nitrato de amônio-água a 0°C. As fases sólidas que se podem formar neste sistema são a ureia, o nitrato de amônio e gelo dependendo da composição ureia e nitrato de amônio [20].

Em 2005, realizou-se um trabalho em que apresentava a solubilidade, entre -15°C e 10°C, do sistema  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{-KCl-H}_2\text{O}$ , identificando como fases sólidas a ureia, cloreto de potássio e gelo. Outro sistema com relevância apresentado é o sistema Ureia-nitrato de amônio-fosfato de

amônio-cloreto de potássio-água, a 0°C. A mistura de ureia e nitrato de amônio denomina-se UAN (do inglês *Urea Ammonium Nitrate*) [21]. Na tabela 2.4 apresentam-se as possíveis fases sólidas consoante a proporção NPK deste sistema.

Tabela 2.4 - Fases sólidas determinadas para o sistema Ureia-nitrato de amônio-fosfato de amônio-cloreto de potássio-água.

Proporção NPK	Fase sólida
1-3-0	MAP
1-2-0	MAP
1-1-0	MAP
2-1-0	DAP
4-1-0	DAP
1-1-1	KNO <sub>3</sub>
1-2-1	KNO <sub>3</sub>
2-1-2	KNO <sub>3</sub>
3-1-1	KNO <sub>3</sub>
3-1-3	KNO <sub>3</sub>
3-3-1	KNO <sub>3</sub>
3-6-1	KNO <sub>3</sub>
6-3-2	KNO <sub>3</sub>
1-2-2	KCl
1-2-3	KCl
1-3-3	KCl
1-1-3	KCl
2-1-6	KCl

A solubilidade do sistema CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-KCl-H<sub>2</sub>O foi novamente estudada, mas apenas para uma temperatura de 10°C. Concluindo-se que existiam três fases sólidas possíveis: CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, KCl e CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> + KCl [22].

Em 2014, estudou-se a formação de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> a partir de cloreto de potássio (KCl) e ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) e a solubilidade do KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> em cloreto de potássio, ácido fosfórico e a solubilidade do sistema KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-KCl, entre 15°C e 35°C. Para o sistema KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-KCl-H<sub>2</sub>O identificaram-se como fases sólidas o KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> e o sal KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>+KCl. Nos sistemas KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O e KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-KCl a fase sólida identificada foi KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. Conclui-se que para estes três sistemas estudados a solubilidade do KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> aumenta com o aumento da temperatura [23].

Em 2017 apresentou-se um estudo ao sistema  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{-KNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ , ureia, nitrato de potássio e água, respectivamente, para uma gama de temperaturas desde os  $-11,4^\circ\text{C}$  até aos  $123^\circ\text{C}$ . Os resultados foram apresentados num diagrama ternário onde cada temperatura está representada através de uma isotérmica [24].

Em 2019 realizou-se um estudo para o sistema  $\text{KNO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$  entre  $20^\circ\text{C}$  e  $50^\circ\text{C}$ . Constatou-se que para temperaturas de  $30^\circ\text{C}$ ,  $40^\circ\text{C}$  e  $50^\circ\text{C}$  existiam três fases sólidas que poderiam precipitar:  $\text{NH}_4\text{O}_3$ ,  $\text{KNO}_3$  e  $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{KNO}_3$ . A  $20^\circ\text{C}$  também existe a precipitação de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  e  $\text{KNO}_3$  e de um sal duplo, o  $\text{K}_{0,25}(\text{NH}_4)_{0,75}\text{NO}_3$ . As fases sólidas foram analisadas através de difração de raio X [25]. Outros autores confirmam a existência de sais duplos para este sistema, no entanto, não se encontram em concordância com a estequiometria do sal e a temperatura a que este aparece, afirmando a formação do sal duplo  $3\text{KNO}_3.\text{NH}_4\text{NO}_3$  a  $40^\circ\text{C}$  e  $60^\circ\text{C}$  [26].

Na tabela 2.5 apresentam-se as solubilidades em g/100g de  $\text{H}_2\text{O}$  obtidas na literatura para os sais mencionados anteriormente para  $0^\circ\text{C}$  e  $10^\circ\text{C}$ .

Tabela 2.5- Solubilidade em g/100g de  $\text{H}_2\text{O}$  para  $0^\circ\text{C}$  e  $10^\circ\text{C}$ . Fonte: [27–32].

Sal	$0^\circ\text{C}$	$10^\circ\text{C}$
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	67,0	84,0
$\text{NH}_4\text{NO}_3$	118,0	150,0
KCl	27,6	31,1
$\text{KNO}_3$	13,3	20,9
MAP	43,1	48,2
DAP	42,9	62,8
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	14,8	18,3
$\text{K}_3\text{PO}_4$	-	81,5
KOH	95,7	103,0
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2.\text{H}_3\text{PO}_4$	54,6	75,1

Na tabela 2.6 encontram-se os valores da curva de cristalização do cloreto de potássio e na tabela 2.7 os valores da curva de cristalização da ureia.

Tabela 2.6- Valores para a curva de cristalização do cloreto de potássio. Fonte [33].

Gama de concentração (mol de KCl/Kg de H <sub>2</sub> O)	Gama de temperaturas (°C)
0 - 2,76	0 a -9
2,76 - 10	-10 a 173

Tabela 2.7 - Valores para a curva de cristalização da ureia. Fonte [34].

Percentagem de ureia (%m/m)	Gama de temperaturas (°C)
15,32 – 30,47	-5 a -11
30,47 - 100	-10 a 133

Uma forma de prever as reações de precipitação é pela constante de produto de solubilidade,  $K_{ps}$ , que é o produto das concentrações molares dos iões constituintes elevadas aos respetivos coeficientes estequiométricos da equação de equilíbrio. O valor do  $K_{ps}$  indica a solubilidade do composto, que será tanto mais solúvel quanto maior for o  $K_{ps}$ , este parâmetro depende também da temperatura. Para realizar a previsão é também necessário ter em conta o produto iónico,  $Q$ , sendo este o produto da concentração iónica em qualquer concentração da solução. Assim, com base nestes dois parâmetros é possível prever se misturando duas soluções se obtém a formação de um precipitado. Se  $Q < K_{ps}$  a solução encontra-se insaturada, se  $Q = K_{ps}$  a solução está saturada e se  $Q > K_{ps}$  a solução está sobressaturada e haverá precipitação [35].

## 2.2 Fatores que influenciam a temperatura de cristalização

Após o estudo de alguns sistemas e da possível formação de fases sólidas, foram estudados fatores que podem ter influência na temperatura de cristalização dos adubos líquidos.

Um dos primeiros estudos desenvolvidos foi sobre a influência da qualidade da água na temperatura de cristalização de adubos líquidos. Com este intuito estudou-se a influência de três fontes de água distintas: água desionizada; água com aproximadamente 39 ppm (partes por milhão) de Cálcio (Ca) e 7 ppm de magnésio (Mg); água com 405 ppm de Ca e 45 ppm de Mg. Neste estudo utilizaram-se fertilizantes NK em que a fonte de N foi nitrato de amónio e a fonte de K foi KCl ou KNO<sub>3</sub>. Os resultados obtidos mostram que um adubo produzido com água desionizada apresenta uma temperatura de cristalização mais baixa 2°C do que os produzidos com as outras duas fontes de água. Apesar disto, concluiu-se que não é necessário ter uma grande preocupação com a qualidade da água usada na produção de adubos líquidos [36].

Mais recentemente foi publicado um artigo, no *Official Journal of the Fluid Fertilizer Foundation* [37], afirmando, mais uma vez, que a qualidade da água poderá influenciar a



temperatura de cristalização, uma vez que as altas concentrações de sais presentes na água poderão reduzir a solubilidade do fertilizante. Para além disto, um elevado pH também pode prejudicar a solubilidade. Assim, a água usada deve apresentar um baixo teor em sais e ser levemente ácida, com pH entre 6 e 6,5.

Outros fatores destacados foram o efeito do ião comum, a compatibilidade das matérias-primas e a ordem de adição/mistura.

O efeito do ião comum pode ter impacto na temperatura de cristalização, pois quando a presença deste é verificada a solubilidade do adubo diminui [37]. Quando se aumenta a concentração de um dos iões envolvidos no equilíbrio entre a solução saturada e um sólido, o equilíbrio irá deslocar-se, segundo o princípio de *Le Chatelier*, de forma a contrariar a modificação imposta. Isto resulta numa diminuição da solubilidade do precipitado [35, 38].

A compatibilidade entre matérias-primas é também um importante fator, pois não se devem misturar matérias-primas que não sejam compatíveis, uma vez que aumenta o risco de precipitação. Por exemplo, a mistura de matérias-primas que possuam sulfatos ou fosfatos com outras que contenham cálcio, resultará num precipitado insolúvel [39].

Por último a ordem de adição/mistura representa também um risco na produção de adubos líquidos, sendo a seguinte ordem a mais aconselhada [37]:

1. Se a formulação possuir matérias-primas sólidas, é importante colocar sempre primeiro no misturador cerca de 50 a 75% da água necessária ao processo;
2. Adicionar sempre matérias-primas líquidas à água antes de adicionar as sólidas, pois a grande maioria das matérias primas sólidas utilizadas na produção de adubos líquidos são endotérmicas e, conseqüentemente, a mistura da água com a matéria-prima líquida irá fornecer algum calor, aumentando a solubilidade;
3. Colocar sempre o ácido depois da água e nunca ao contrário;
4. Por forma a evitar a precipitação, adicionar o ácido seguido de hidróxidos/carbonatos e em seguida as matérias-primas neutras;
5. A adição das matérias primas deve ser feita lentamente e com agitação para impedir a formação de aglomerados insolúveis ou lentamente solúveis;
6. Não misturar amoníaco com qualquer tipo de ácido, pois a reação é violenta e imediata;

Em 1959, já se tinha realizado um estudo à ordem de adição, sendo que se estudaram três processos distintos. No primeiro processo adicionou-se a água e em seguida o ácido e a amónia simultaneamente, de forma a manter o pH desejado e, por último outras matérias-primas necessárias para a formulação desejada. No segundo processo adicionou-se a água, seguida do ácido, posteriormente a amónia e por último outras matérias-primas necessárias para a formulação desejada. No terceiro processo adicionou-se o ácido, a amónia e a água de forma continua mantendo o pH desejado e, por fim adicionou-se as restantes matérias-primas

necessárias à formulação. Concluindo-se que quando usado  $\text{H}_3\text{PO}_4$  a 75% na formulação estes três processos são válidos [40].

As impurezas, também, podem aumentar ou diminuir a solubilidade da solução, podendo ter um grande impacto na nucleação e crescimento do cristal [9]. As soluções industriais, muitas das vezes, são impuras e as impurezas presentes nelas podem afetar bastante a solubilidade do soluto principal.

Se a uma solução binária saturada de A (soluto sólido) e B (solvente líquido) for adicionada uma pequena quantidade de um componente C (sendo que este também é solúvel em B), uma de quatro opções pode acontecer.

1. Pode não acontecer nada, no entanto esta opção é bastante rara, sendo que o sistema permanece no seu estado original de saturação;
2. Pode haver uma reação entre o componente C e o A, levando à formação de um complexo ou composto, o que levará a uma alteração da natureza do sistema;
3. A presença do componente C pode tornar a solução supersaturada relativamente ao soluto A e este acabaria por precipitar;
4. A última opção seria que a solução poderia ficar insaturada em relação ao soluto A.

Pensa-se que iões como  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  poderão ser inibidores da nucleação em sais inorgânicos. Contudo, não é sensato explicar este mecanismo com tão pouca evidência quantitativa ainda disponível. Além disso, parece também existir um limiar de concentração de impurezas acima do qual o efeito inibidor pode diminuir [14].

Estudou-se também a adição de 0,25% magnésio, 0,05% manganês, 0,03% zinco e 0,01% boro em sistemas NK, em que a fonte de azoto é o nitrato de amónio e a fonte de potássio pode ser o cloreto de potássio ou o nitrato de potássio. Neste estudo conclui-se que a adição destes compostos não tem uma influência significativa na temperatura de cristalização [36].

O ácido fosfórico é uma matéria-prima que contém impurezas que podem precipitar durante a junção deste com a fonte de azoto. Se o adubo for produzido e usado imediatamente não haverá o problema da precipitação, porém, se o adubo permanecer armazenado durante alguns dias pode ocorrer a precipitação de  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (fosfato amónico-magnésico). Este cristal pode crescer até um tamanho que entupirá o sistema de fertirrigação [41].

Outros fatores que podem desencadear a formação de precipitados durante o armazenamento são: produto armazenado durante um longo período, arrefecimento inesperado, mudança de clima e contaminação cruzada devido à má lavagem do tanque de adubo [42]. Quando acontece a cristalização do adubo nos tanques de armazenamento é bastante difícil voltar a dissolver os cristais [36].

Após uma análise mais abrangente da literatura identificaram-se outros fatores importantes que podem ter influência na cristalização, sendo estes o pH e os equilíbrios de complexação [35, 38].

O pH no sentido em que num equilíbrio de dissolução onde estão presentes iões  $\text{OH}^-$ , o pH da solução irá afetar a solubilidade do sólido. Muitos precipitados apresentam as suas solubilidades alteradas em função do pH, isto deve-se ao facto de ocorrer uma alteração da concentração de um dos iões, por reações com  $\text{H}_3\text{O}^+$  ou  $\text{OH}^-$  do meio. Este aumento de solubilidade pode ser previsto pelo Princípio de *Le Chatelier* [35, 38].

Quanto aos equilíbrios de complexação na medida em que por vezes aumentando em excesso o reagente precipitante pode haver um aumento da solubilidade do precipitado. Apesar do efeito do ião comum, alguns precipitados são solúveis quando um dos reagentes se encontra em excesso, devido à reação que pode ocorrer entre o catião do precipitado e o anião do reagente precipitante, o que levará à formação de complexos. Primeiramente, a solubilidade do precipitado irá diminuir devido ao ião comum, no entanto, à medida que se aumenta a concentração do anião precipitante a solubilidade aumenta devido à formação de complexos solúveis [35, 38].

Na figura 2.3 apresenta-se de forma resumida os fatores que podem ter influência na temperatura de cristalização num diagrama causa-e-efeito.

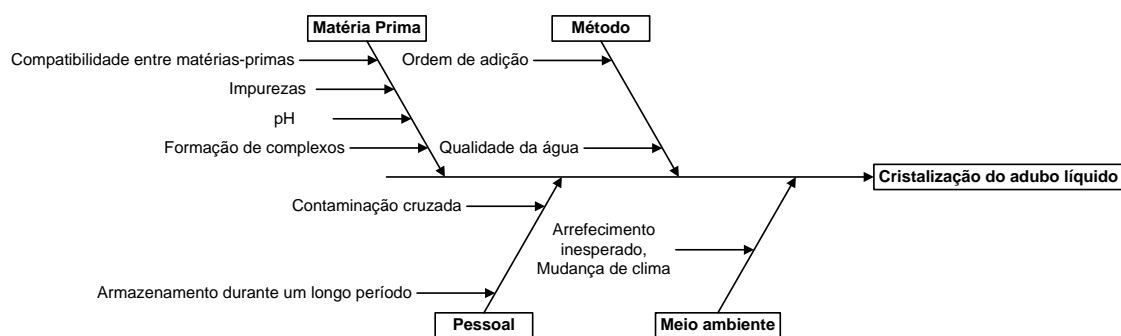


Figura 2.3 - Diagrama causa-e-efeito para a cristalização do adubo líquido.



### 3 Materiais, Métodos e Metodologias

Para qualquer estudo desenvolvido, é importante definir os materiais, métodos e metodologias a serem aplicados, uma vez que estes determinam a qualidade e a fiabilidade dos resultados e conclusões obtidas.

#### 3.1 Preparação laboratorial da amostra e análise desta

##### 3.1.1 Preparação laboratorial do adubo líquido

Tendo sempre em vista o objetivo de determinar a temperatura de cristalização, a primeira etapa a realizar é então a preparação laboratorial da amostra. Assim, na tabela 3.1 apresentam-se as matérias-primas usadas para este fim.

Tabela 3.1 - Matérias-primas utilizadas na produção de adubos líquidos.

Matéria-prima	Fórmula química
Nitrato de amónio	$\text{NH}_4\text{NO}_3$
Ureia	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$
Cloreto de potássio	KCl
Nitrato de potássio	$\text{KNO}_3$
Ácido fosfórico	$\text{H}_3\text{PO}_4$

As matérias-primas utilizadas na produção de adubos líquidos são as apresentadas na tabela 3.1, no entanto, quando se produz um adubo líquido como fonte de azoto utiliza-se a solução 20N, 32N ou ureia. A solução 20N é composta por nitrato de amónio e água e a solução 32N é uma mistura de ureia, nitrato de amónio e água.

A percentagem de azoto é a soma do azoto ureico, nítrico e amoniacal que o adubo possui. A percentagem de potássio é medida através do teor que o adubo tem em  $\text{K}_2\text{O}$  (óxido de potássio) e a percentagem de fósforo é determinada através do teor em  $\text{P}_2\text{O}_5$  (pentóxido de fósforo) que o adubo contém.

Os adubos líquidos são denominados consoante o seu equilíbrio NPK, a sua fonte de azoto, fósforo e potássio. Um exemplo seria o adubo 6-3-6 Pobre Cl NA, isto quer dizer que o adubo tem 6 unidades de azoto, 3 unidades de fósforo ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) e 6 unidades de potássio ( $\text{K}_2\text{O}$ ), a designação NA quer dizer que o adubo tem 20N na sua constituição e a denominação “Pobre em Cl” significa que a fonte de potássio é o  $\text{KNO}_3$ . Outro exemplo é o adubo 8-16-4 32N, pela

mesma lógica apresenta 8 unidades de azoto, 16 unidades de fósforo e 4 unidades de potássio. A fonte de azoto usada na sua produção foi o 32N e a fonte de potássio é o KCl.

Os passos para a preparação do adubo em laboratório são:

1. Cálculo da quantidade de matéria-prima necessária para que o teor NPK seja o desejado;
2. Pesagem das matérias-primas numa balança analítica;
3. Mistura das matérias-primas. A primeira matéria-prima a ser adicionada é a água, em seguida, se a quantidade de matéria-prima sólida for tal que se consiga dissolver na água, adiciona-se a matéria-prima sólida e, só depois as restantes matérias-primas líquidas;
4. Em seguida, coloca-se o adubo sob agitação até que este fique totalmente homogeneizado;
5. Por último o adubo é filtrado.

### 3.1.2 Determinação do teor em nutrientes

A determinação do teor em nutrientes, ou seja, teor NPK, é efetuada segundo os procedimentos PO-SOPAC-117 e PO-SOPAC-118, sendo que o primeiro procedimento é para a determinação do azoto amoniacal, nítrico e ureico e o segundo procedimento é para a determinação de pentóxido de fósforo e óxido de potássio. Esta determinação é realizada num autoanalisador de fluxo contínuo.

Para que a amostra possa ser introduzida no autoanalisador é necessário:

1. Pesar 5g do adubo líquido que se pretende analisar para um balão volumétrico de 500mL;
2. Adição de água desmineralizada ao balão volumétrico até ao menisco;
3. Em seguida agitar o balão durante 30 minutos num agitador mecânico;
4. Por último, realizar uma filtração através de um filtro de pregas.

É importante ter em atenção que por vezes é necessário realizar diluições para que a leitura no autoanalisador seja possível.

### 3.1.3 Determinação da temperatura de cristalização em laboratório

- Laboratório SOPAC

A determinação da temperatura de cristalização em laboratório teve por base o procedimento PO-SOPAC-134 da empresa. Este método é bastante simples, consiste em submeter o adubo a uma rampa de temperatura descendente até  $-2^{\circ}\text{C}$ , num banho termostatzado, *Huber Polystat cc2*, até que este atinja a temperatura de cristalização e surjam os primeiros cristais. O líquido usado neste banho para arrefecimento é uma mistura de 20L de água desmineralizada e 2,5L de glicerina. A determinação da temperatura de cristalização laboratorialmente apresenta um erro de medição de  $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ .

Na figura 3.1 apresenta-se a montagem utilizada.

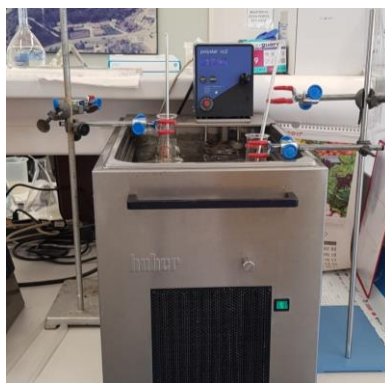


Figura 3.1 - Montagem utilizada para determinar a temperatura de cristalização no laboratório SOPAC.

Em seguida apresenta-se o modo operatório deste banho.

1. Primeiramente é necessário ligar o banho e deixar que este estabilize a uma temperatura de  $15^{\circ}\text{C}$ ;
2. Colocar cerca de 100mL do adubo líquido preparado num *erlenmeyer* de 250mL;
3. Em seguida coloca-se o *erlenmeyer* numa das garras dispostas paralelamente ao banho de forma a que o adubo que se encontra no seu interior fique submerso no banho;
4. Colocar um termómetro no *erlenmeyer* com o objetivo de controlar a temperatura do adubo;
5. Posteriormente, quando o adubo estabiliza numa temperatura sem que apareçam cristais baixa-se a temperatura cerca de  $2^{\circ}\text{C}$ . Este procedimento é repetido até uma temperatura mínima de  $-2^{\circ}\text{C}$ ;
6. Por último, quando aparecem os primeiros cristais, agita-se o *erlenmeyer*, para confirmar que são cristais e regista-se a temperatura a que estes apareceram.

- Na faculdade

A determinação da temperatura de cristalização realizada em laboratório na faculdade foi semelhante ao procedimento usado na empresa. Foi usado um banho com recirculação, um banho Julabo FP50 MC. O líquido de refrigeração foi líquido radiador anticongelante -25°C.

Não se usou um *erlenmayer* para colocar a amostra de adubo, mas sim um reator. Na figura 3.2 apresenta-se a montagem usada.



Figura 3.2 - Montagem utilizada para determinar a temperatura de cristalização no laboratório da faculdade.

O modo operatório deste banho foi o seguinte:

1. Primeiramente é necessário ligar o banho e deixar que este estabilize à temperatura à qual se quer iniciar o ensaio;
2. Colocar cerca de 100mL do adubo líquido preparado no reator;
3. Colocar um termómetro no reator com o objetivo de controlar a temperatura do adubo;
4. Posteriormente, quando o adubo estabiliza numa temperatura sem que apareçam cristais baixa-se a temperatura grau a grau. Este procedimento é repetido até uma temperatura mínima de -2°C;
5. Por último, quando aparecem os primeiros cristais, agita-se o adubo que se encontra no reator, para confirmar que são cristais e regista-se a temperatura a que estes apareceram.



### 3.2 Previsão da temperatura de cristalização

De modo a facilitar a previsão da temperatura de cristalização dividiu-se as formulações existentes em sistemas NPK, NP, NK e PK. Na tabela 3.2 mostra-se as matérias-primas presentes nestes sistemas.

Tabela 3.2 - Divisão dos sistemas de acordo com as matérias-primas que os constituem.

Sistema	Matérias-primas
<b>NPK</b>	Ureia- $\text{H}_3\text{PO}_4$ -KCl
	32N- $\text{H}_3\text{PO}_4$ -KCl
	20N- $\text{H}_3\text{PO}_4$ -KCl
	Ureia- $\text{H}_3\text{PO}_4$ - $\text{KNO}_3$
	32N- $\text{H}_3\text{PO}_4$ - $\text{KNO}_3$
	20N- $\text{H}_3\text{PO}_4$ - $\text{KNO}_3$
<b>NP</b>	Ureia- $\text{H}_3\text{PO}_4$
	32N- $\text{H}_3\text{PO}_4$
	20N- $\text{H}_3\text{PO}_4$
<b>NK</b>	Ureia-KCl
	32N-KCl
	20N-KCl
	Ureia- $\text{KNO}_3$
	32N- $\text{KNO}_3$
	20N- $\text{KNO}_3$
<b>PK</b>	$\text{H}_3\text{PO}_4$ -KCl
	$\text{H}_3\text{PO}_4$ - $\text{KNO}_3$

Para o desenvolvimento da metodologia de previsão da temperatura de cristalização usou-se os ensaios da tabela 3.3 e os ensaios realizados pelo laboratório SOPAC de forma a reunir o máximo de resultados possível.

Tabela 3.3 - Experiências realizadas para determinação da temperatura de cristalização.

Sistema	Experiência
Ureia-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -KCl	6-15-9 U (62)
	20-1-5 U
	4-2-12 U (731)
32N-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -KCl	8-16-4 32N (1858)
	18-5-5 32N (1920)
	10-3-5 32N (629)
	20-1-5 32N
	2-2-14 32N (331)
20N-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -KCl	Nutrifluid 3-3-12 NA (764)
	11-7-3 NA (545)
	9-6-3 NA (565)
	5-12-7 NA (528)
	12-8-4 NA (542)
	5-13-8 NA (527)
	15-3-6 (256)
	6-3-9 NA (611)
	Nutrifluid® 4-0-12 NA (311)
	5-3-8 NA (612)
Ureia-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -KNO <sub>3</sub>	3-3-9 U S/ CI (130)
	15-3-6 S/ CI U (342)
32N-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> - KNO <sub>3</sub>	10-4-6 S/ CI 32N (339)
	12-4-6 s/CI 32N (227)
	6-3-6 Pobre CI 32N (632)
	3-1-9 Pobre CI 32N
20N-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> - KNO <sub>3</sub>	6-3-6 Pobre CI NA (634)
	3-1-9 Pobre CI NA
Ureia-KCl	4-0-12 U (376)
	20-0-5 U (646)
32N-KCl	20-0-5 32N (645)
	4-0-12 32N (1906)
20N-KCl	4-0-12 NA (377)
32N- KNO <sub>3</sub>	3-0-9 Pobre CI 32N (615)
20N- KNO <sub>3</sub>	3-0-9 Pobre CI NA (616)
	4-0-8 Pobre em CI NA (599)
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -KCl	0-9-12 (461)
	0-7-12 (694)

Para desenvolver uma metodologia de previsão da temperatura de cristalização foi necessário realizar numa primeira fase um estudo a três parâmetros, sendo estes:

1. Solubilidade em água das matérias-primas usadas para a produção de adubos líquidos;
2. Reações que podem ocorrer entre matérias-primas e que levam à formação de sais;
3. Solubilidade em água dos sais que se podem formar.

O esquema da figura 3.3, mostra de uma forma bastante simplificada como irá ser a metodologia de previsão da temperatura de cristalização, pois cada sistema estudado é um caso único e, por essa razão, foram estudados individualmente.

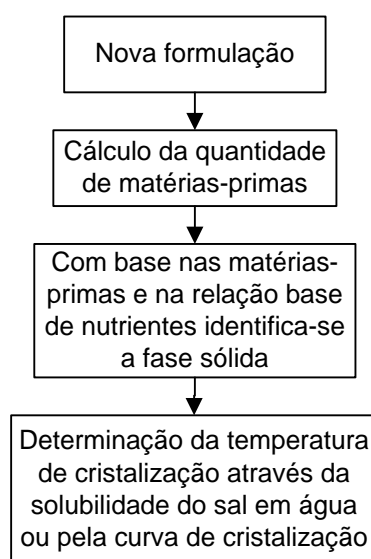


Figura 3.3 - Metodologia de previsão da temperatura de cristalização.

Quando uma nova formulação chega ao laboratório a sua designação apresenta-se em teor N-P-K e, por isso, a primeira etapa na previsão da temperatura de cristalização é a passagem do teor NPK para gramas de matéria-prima.

A equação 3.1 expressa a relação entre o teor de nutriente e a massa de matéria-prima.

$$m_{\text{matéria-prima}} = \frac{A \times B}{C}$$

Equação 3.1

Sendo que:

A – Teor de nutriente presente na matéria-prima, ou seja, teor em N, P ou K;

B – Quantidade total de matéria-prima (g);

C – Fração de nutriente presente na matéria-prima, por exemplo, o cloreto de potássio tem um teor de 60% em  $K_2O$ .

Esta etapa é comum a todos os sistemas, depois disto cada sistema é então estudado individualmente, uma vez que estes diferem nas matérias-primas e nas possíveis reações entre estas.

### 3.2.1 Determinação da fase sólida através do *software Aspen Plus*

Recorreu-se também ao *software Aspen Plus* para identificar a fase sólida. Para este fim usou-se o *Aspen* eletrólitos, pois o sistema eletrolítico deste *software* considera que algumas das espécies moleculares se dissociam parcial ou completamente em iões em um solvente líquido e/ou algumas das espécies podem precipitar [43].

Em seguida explicam-se as etapas realizadas para chegar à fase sólida que irá precipitar:

1. Introdução das matérias-primas usadas para a produção do adubo;
2. Em seguida no campo “*Electrolytes Wizard*” é necessário escolher o tipo de ião hidrogénio. As opções são entre  $H_3O^+$  e  $H^+$ , porém, é fortemente recomendado optar pelo  $H_3O^+$ , pois a presença de  $H_3O^+$  na solução química é mais capaz de representar a fase e o equilíbrio químico de quase todos os sistemas eletrolíticos;
3. Posteriormente, escolhe-se as reações a considerar. Neste caso considerou-se a reação de formação de sal e de dissociação da água;
4. Seguidamente, aparecem todas as espécies sólidas que se podem formar. Neste ponto é também necessário escolher o método a usar. Na simulação efetuada optou-se pelo método ELECNRTL, pois este é o método mais recomendado para simulações com eletrólitos [43].
5. Após o passo 4 pode passar-se para a simulação. Para realizar a simulação usou-se um permutador. Na figura 3.4 está ilustrado o equipamento usado em *Aspen*.

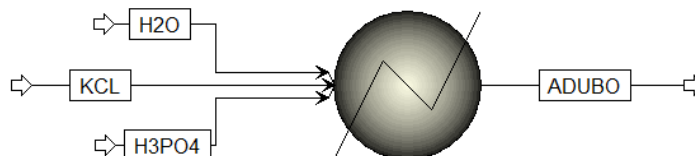


Figura 3.4 - Diagrama do processo utilizado no *Aspen* para a simulação do sistema  $H_3PO_4$ -KCl- $H_2O$ .

6. Em seguida, colocou-se as condições de cada corrente, temperatura de 20°C e pressão 1atm (atmosfera);
7. Por último recorreu-se à análise de sensibilidade para ver a formação de sal com a diminuição da temperatura e, para tal, variou-se a variável temperatura do permutador.

### 3.3 Ensaios laboratoriais para determinar os fatores que podem influenciar a temperatura de cristalização

Com o objetivo de determinar quais os fatores que mais influenciam a temperatura de cristalização do adubo líquido realizaram-se ensaios à qualidade da água, simulação de contaminação cruzada e efeito de ião comum, presença de impurezas, pH, arrefecimento inesperado, mudança de clima e reprodutibilidade do método.

- **Qualidade da água**

Com o intuito de estudar a qualidade da água, pois esta pode apresentar uma elevada concentração de sais, analisaram-se amostras da água utilizada na preparação dos adubos líquidos. Esta análise foi efetuada segundo o procedimento PO-SOPAC-119. O equipamento utilizado para realizar esta análise foi o ICP (*Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometer*), sendo que o princípio deste método é a leitura do comprimento de onda de todos os elementos por vaporização da amostra.

Para que a amostra possa ser introduzida é necessário prepará-la segundo os seguintes passos:

1. Pesar 5g de amostra para um balão volumétrico de 500mL;
2. Adição de água desmineralizada ao balão volumétrico até ao menisco;
3. Agitar no agitador rotativo durante 30 minutos;
4. Em seguida, realizar uma filtração através de um filtro de pregas.
5. Por último, pipetar 5mL do filtrado para um balão de 100mL e adicionar água desmineralizada ao balão volumétrico até ao menisco;

- **Contaminação cruzada e presença de ião comum**

Para simular uma situação de contaminação cruzada é preciso ter em conta que um tanque de armazenamento de adubo tem cerca de 60 m<sup>3</sup> e quando o tanque é esvaziado fica cerca de 1 m<sup>3</sup> de adubo no fundo. Assim, se a limpeza do tanque não for efetuada corretamente fica cerca de 1,67% de adubo dentro do tanque.

Tendo em conta esta informação, contaminou-se cerca de 50g de adubo com 1,67% de outro.

Os ensaios para estudar a influência do ião comum realizaram-se em simultâneo com os de contaminação cruzada, tendo em conta que nestes ensaios era obrigatória a presença de ião comum quando se realizasse a contaminação.

- **Presença de impurezas**

A presença de magnésio e cálcio nas matérias-primas usadas é um fator crítico na produção de adubos líquidos. O ácido fosfórico é a matéria-prima com maior teor de impurezas e aquela que mais contribui com magnésio e cálcio.

De acordo com a especificação o teor de magnésio presente no ácido fosfórico deve ser entre 0,2% e 0,4%, assim, adicionou-se 0,5% de magnésio ao ácido fosfórico para simular o pior caso. Quanto ao cálcio, também se adicionou 0,5% ao ácido fosfórico.

Também foram efetuados ensaios em adubos que não têm ácido fosfórico na sua composição. Neste caso, adicionou-se uma quantidade muito reduzida de impurezas ao adubo para perceber a sua influência. No caso do magnésio, foi adicionado 0,05% ao adubo. Quando se fez a adição do cálcio primeiro adicionou-se 0,05%, mas este valor era muito alto, então optou-se por adicionar apenas 0,01% de cálcio ao adubo.

Por último, realizaram-se ensaios adicionando as duas impurezas em simultâneo. No caso de ensaios em que o ácido fosfórico era uma das matérias-primas presentes no adubo, começou-se por adicionar 0,25% de cada impureza ao ácido fosfórico. No entanto, após alguns ensaios foi notório que este valor era um pouco elevado e, por isso, passou-se a uma adição de 0,1% de cada impureza.

No caso de adubos que não contém ácido fosfórico, optou-se por adicionar cerca de 0,01% de cada impureza ao adubo.

- **pH**

Com o intuito de estudar a influência do pH na temperatura de cristalização realizaram-se ensaios com e sem ácido fosfórico. Neste estudo adicionou-se o mínimo de ácido para que no equilíbrio NPK o número de unidades P fosse 1. Assim, adicionou-se 9,62g de ácido fosfórico.

- **Arrefecimento inesperado, mudança de clima**

A fim de estudar o comportamento do adubo quando submetido a um arrefecimento inesperado, mudança de clima, realizou-se um ensaio simulando o clima no Alentejo na noite de 16 de março de 2020, pois a diferença de temperatura durante o dia e durante a noite ainda é considerável [44].

Sendo que na empresa se assumiu que um adubo para ser comercializado deve apresentar uma temperatura de cristalização igual ou inferior a 7°C, escolheu-se para este ensaio um adubo que tivesse uma temperatura de cristalização de 5 ou 6°C, pois este seria um dos piores casos.

- **Reprodutibilidade do método**

Com o objetivo de estudar a reprodutibilidade do método na determinação da temperatura de cristalização realizaram-se os ensaios da tabela 3.4, ensaios estes que já tinham sido realizados pelo laboratório SOPAC e que foram repetidos neste trabalho.

Tabela 3.4 - Ensaios realizados para estudar a reprodutibilidade do método.

<b>Experiência</b>
6-15-9 U (62)
4-2-12 U (731)
8-16-4 32N (1858)
18-5-5 32N (1920)
10-3-5 32N (629)
2-2-14 32N (331)
Nutrifluid 3-3-12 NA (764)
11-7-3 NA (545)
9-6-3 NA (565)
5-12-7 NA (528)
12-8-4 NA (542)
5-13-8 NA (527)
15-3-6 (256)
6-3-9 NA (611)
Nutrifluid® 4-0-12 NA (311)
5-3-8 NA (612)
3-3-9 U S/ CI (130)
15-3-6 S/ CI U (342)
10-4-6 S/ CI 32N (339)
12-4-6 s/CI 32N (227)
6-3-6 Pobre CI 32N (632)
6-3-6 Pobre CI NA (634)
4-0-12 U (376)
20-0-5 U (646)
20-0-5 32N (645)
4-0-12 32N (1906)
4-0-12 NA (377)
3-0-9 Pobre CI 32N (615)
3-0-9 Pobre CI NA (616)
4-0-8 Pobre em CI NA (599)
0-9-12 (461)
0-7-12 (694)



### 3.3.1 Apreciação do risco

De forma a determinar os fatores mais críticos para a temperatura de cristalização dos adubos líquidos realizou-se uma apreciação do risco. Na etapa de identificação dos riscos realizou-se uma pesquisa dos riscos mencionados na literatura, discussão com profissionais, *brainstorming* e realizou-se um diagrama causa-e-efeito. Para a análise de risco a ferramenta utilizada foi a análise dos modos de falha e seus efeitos, uma vez que esta é uma ferramenta de uso na indústria química, de simples aplicação e que ajuda a combater pontos fracos numa fase inicial de um projeto [45, 46].

A realização da análise dos modos de falha e seus efeitos seguiu as seguintes etapas:

1. Atribuição do índice de gravidade (G) ao modo de falha;
2. Determinação do índice de ocorrência (O) de cada causa identificada;
3. Determinação do índice de detecção (D);
4. Cálculo do número prioritário de risco (NPR);
5. Elaboração de um plano de ações corretivas.

As tabelas usadas para a atribuição dos índices de gravidade, ocorrência e detecção encontram-se no anexo A.



## 4 Apresentação e Discussão de Resultados

### 4.1 Metodologia para prever a temperatura de cristalização

Como mencionado anteriormente, cada sistema comporta-se de forma diferente e, por esta razão, cada sistema foi estudado individualmente. Assim, com o objetivo de simplificar ao máximo a informação, este subcapítulo será na sua maioria constituído por fluxogramas onde serão discriminadas as várias etapas para a obtenção da temperatura de cristalização. Em todos os sistemas, considerou-se como fase sólida o primeiro composto a precipitar em solução. Nas ilustrações 4.1 a 4.15 apresentam-se os fluxogramas dos vários sistemas estudados.

Quando num fluxograma aparece excesso de uma das matérias-primas, isto quer dizer que ela se encontra em excesso relativamente às outras usadas na formulação, não tendo em conta a água.

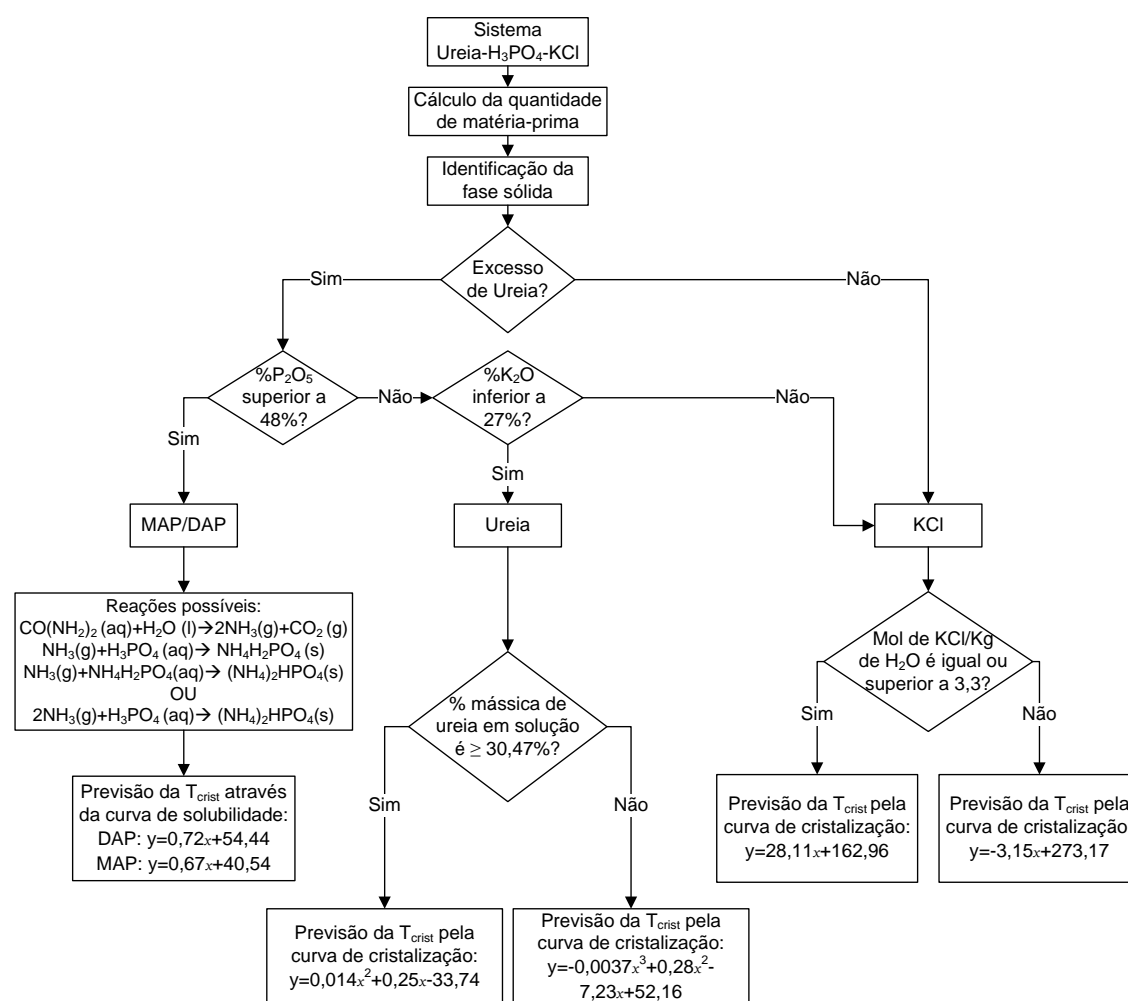


Figura 4.1 - Metodologia utilizada para prever a temperatura de cristalização do sistema Ureia-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-KCl.

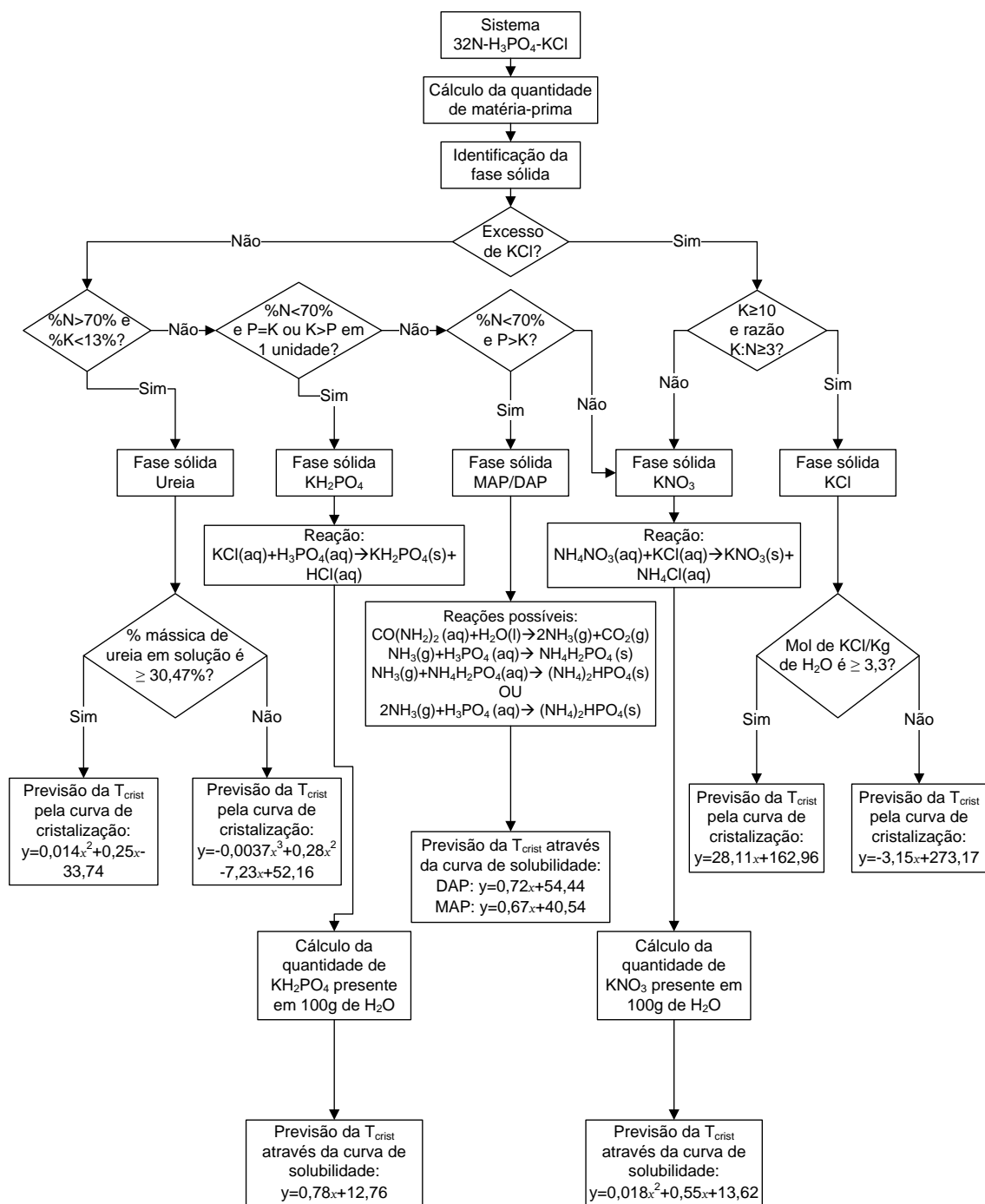


Figura 4.2 - Metodologia utilizada para prever a temperatura de cristalização do sistema 32N-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-KCl.

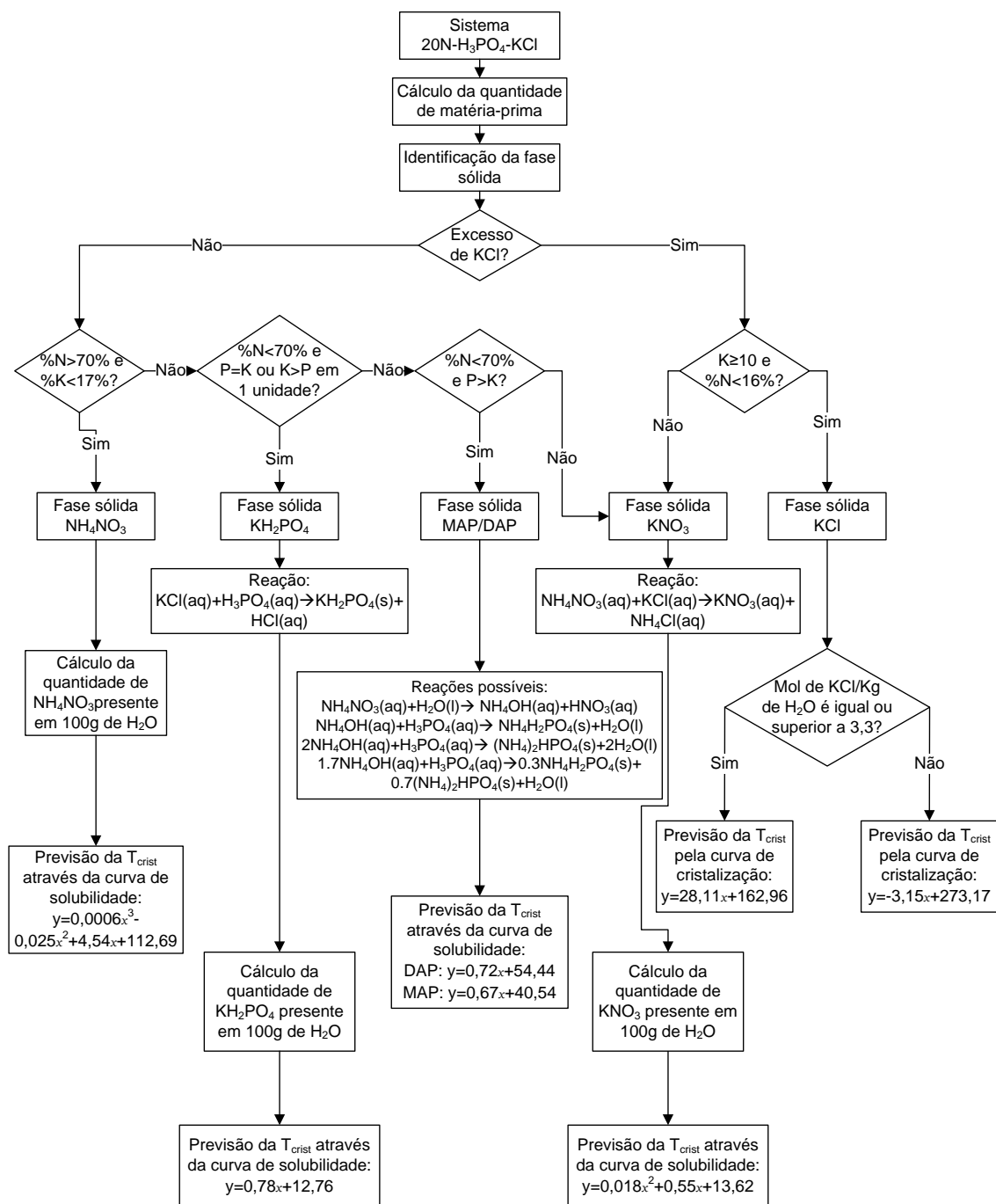


Figura 4.3 - Metodologia utilizada para prever a temperatura de cristalização do sistema 20N-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-KCl.

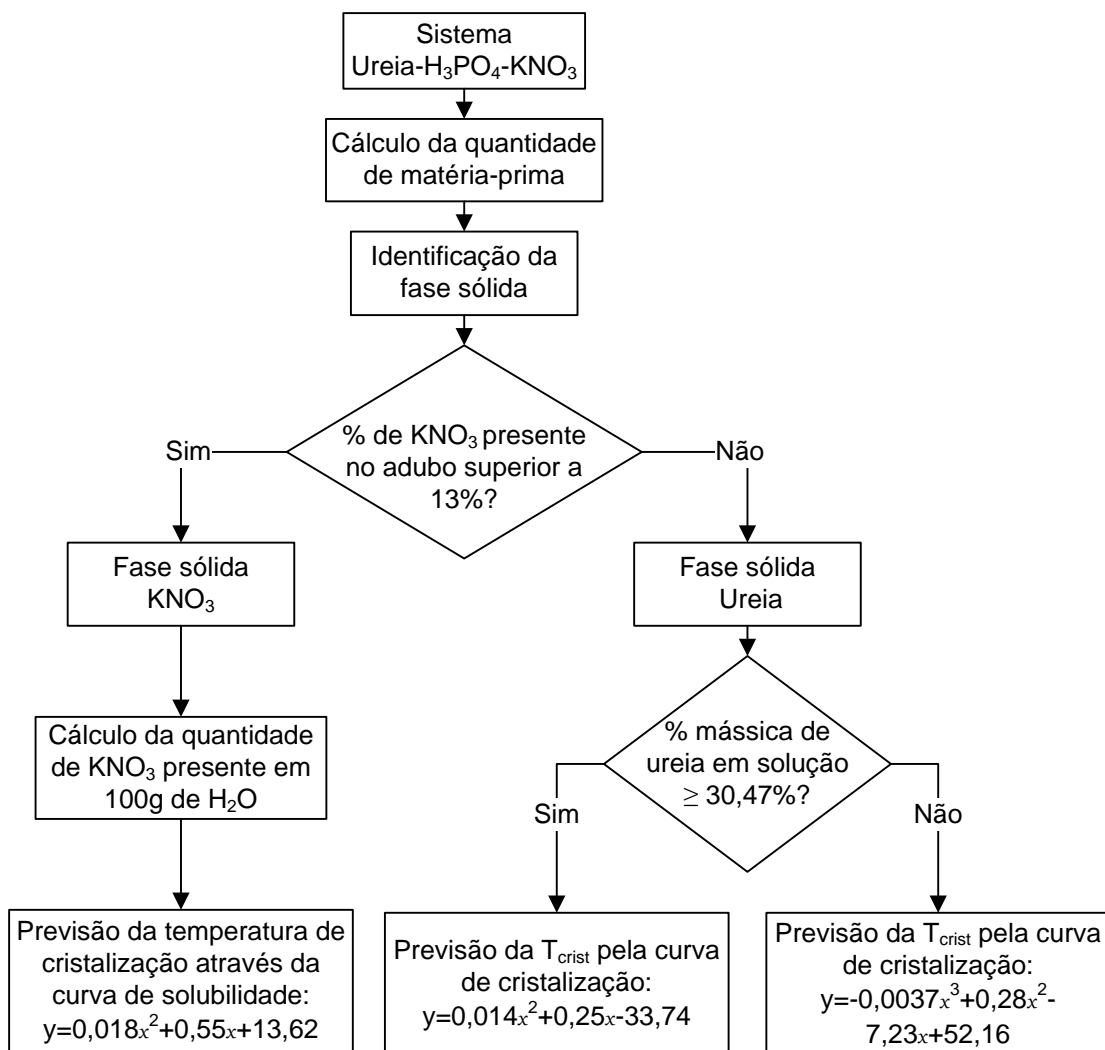


Figura 4.4 - Metodologia utilizada para prever a temperatura de cristalização do sistema Ureia-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-KNO<sub>3</sub>.

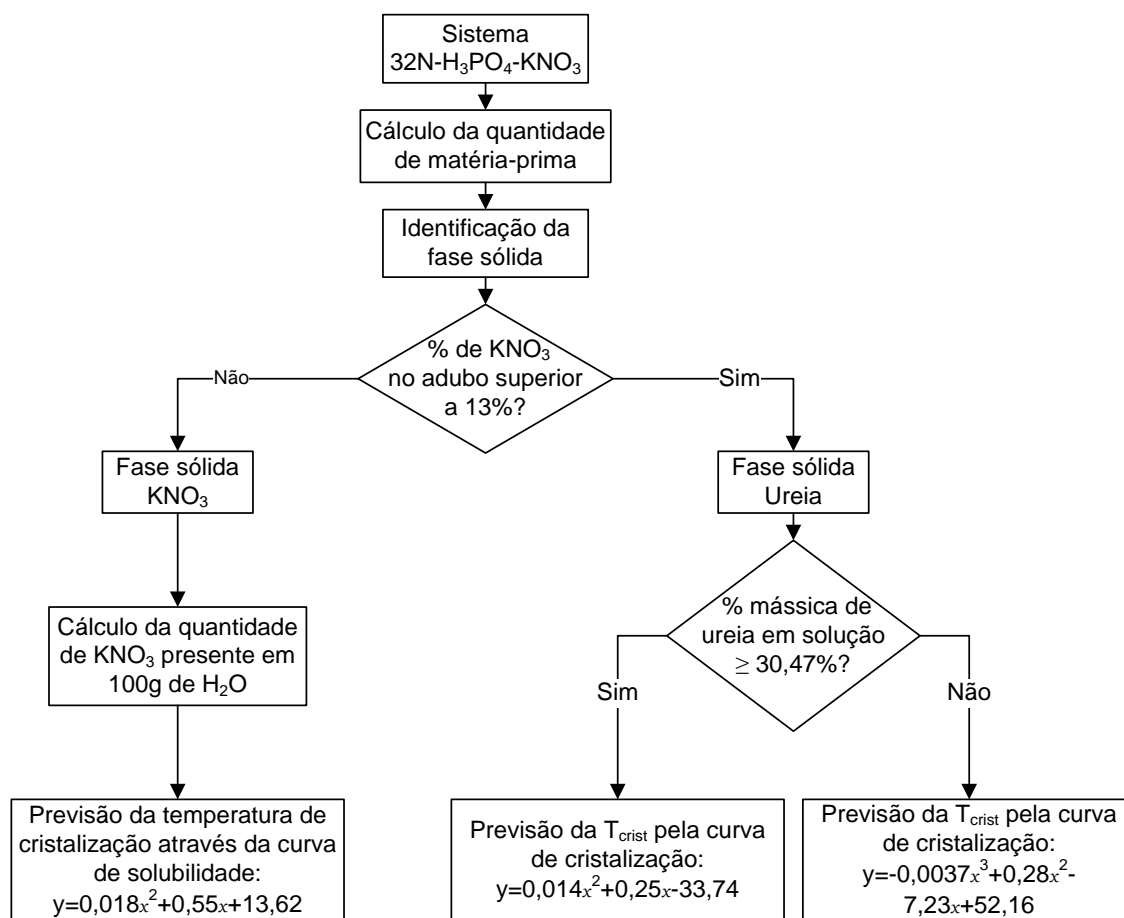


Figura 4.5 - Metodologia utilizada para prever a temperatura de cristalização do sistema 32N-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-KNO<sub>3</sub>.

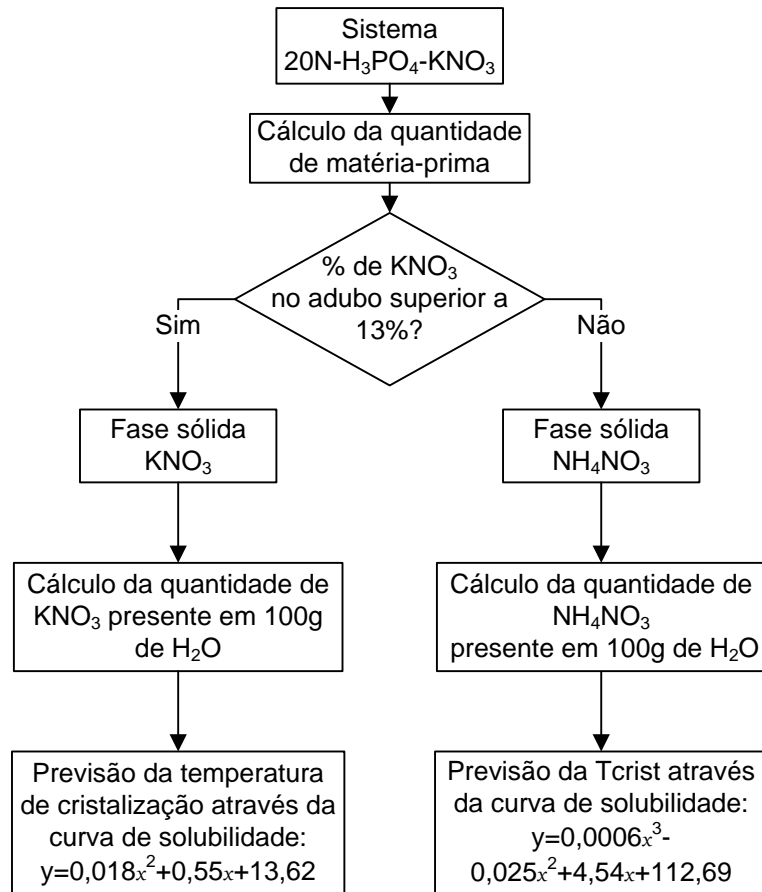


Figura 4.6 - Metodologia utilizada para prever a temperatura de cristalização do sistema 20N-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-KNO<sub>3</sub>.



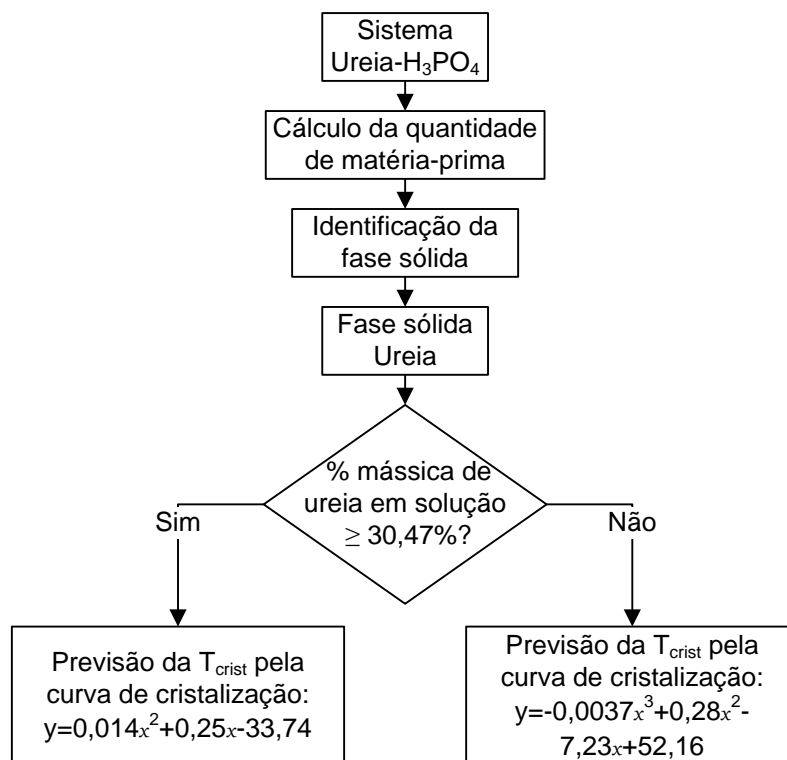


Figura 4.7 - Metodologia utilizada para prever a temperatura de cristalização do sistema Ureia- $H_3PO_4$ .

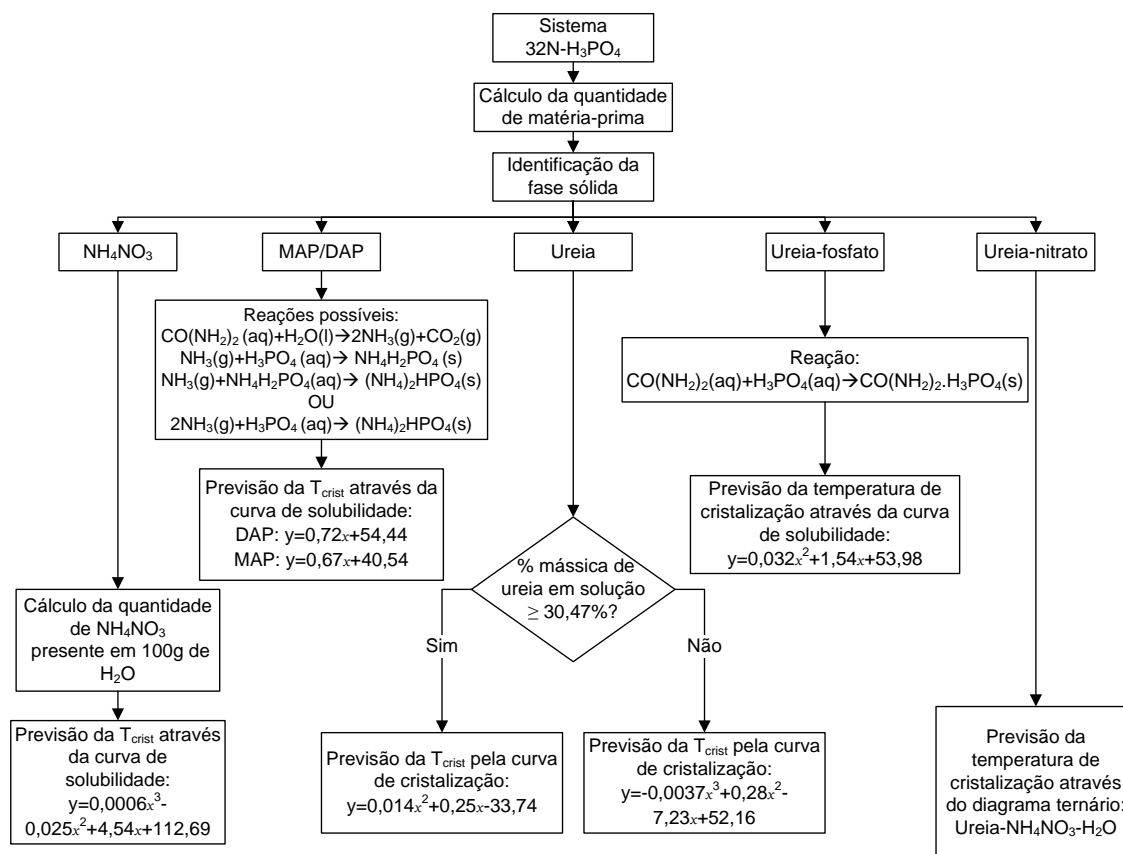


Figura 4.8 - Metodologia utilizada para prever a temperatura de cristalização do sistema 32N-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

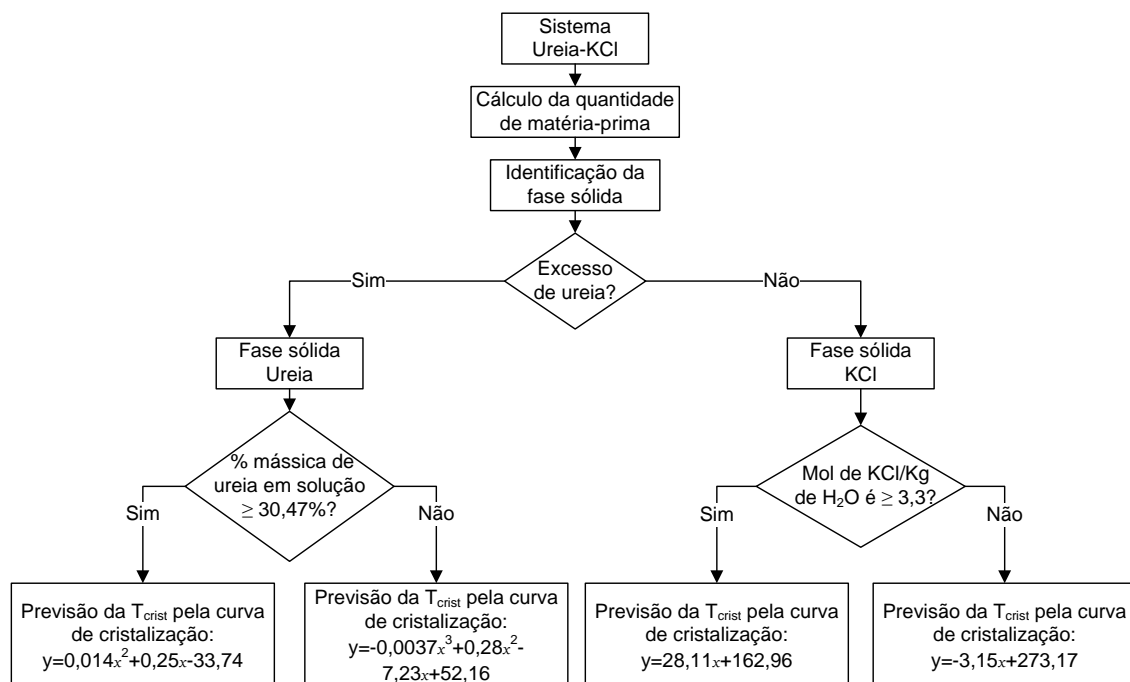


Figura 4.9 - Metodologia utilizada para prever a temperatura de cristalização do sistema Ureia-KCl.

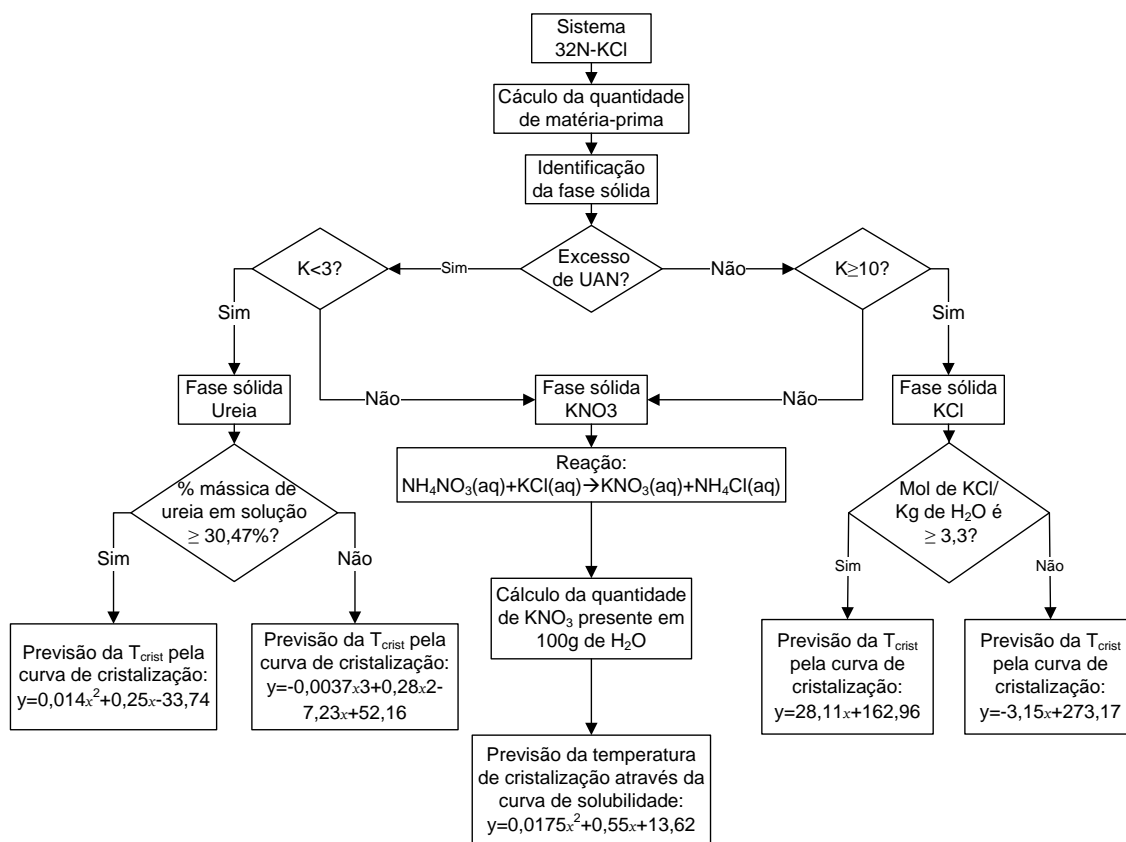


Figura 4.10 - Metodologia utilizada para prever a temperatura de cristalização do sistema 32N-KCl.

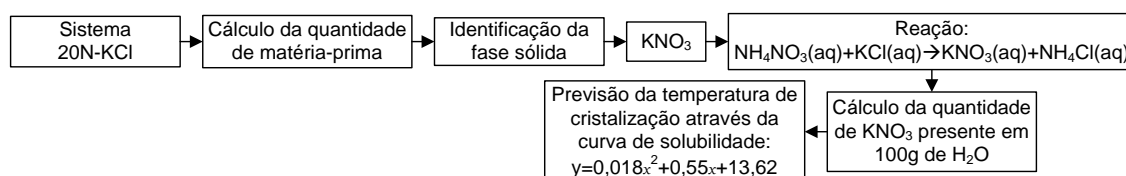


Figura 4.11 - Metodologia utilizada para prever a temperatura de cristalização do sistema 20N-KCl.

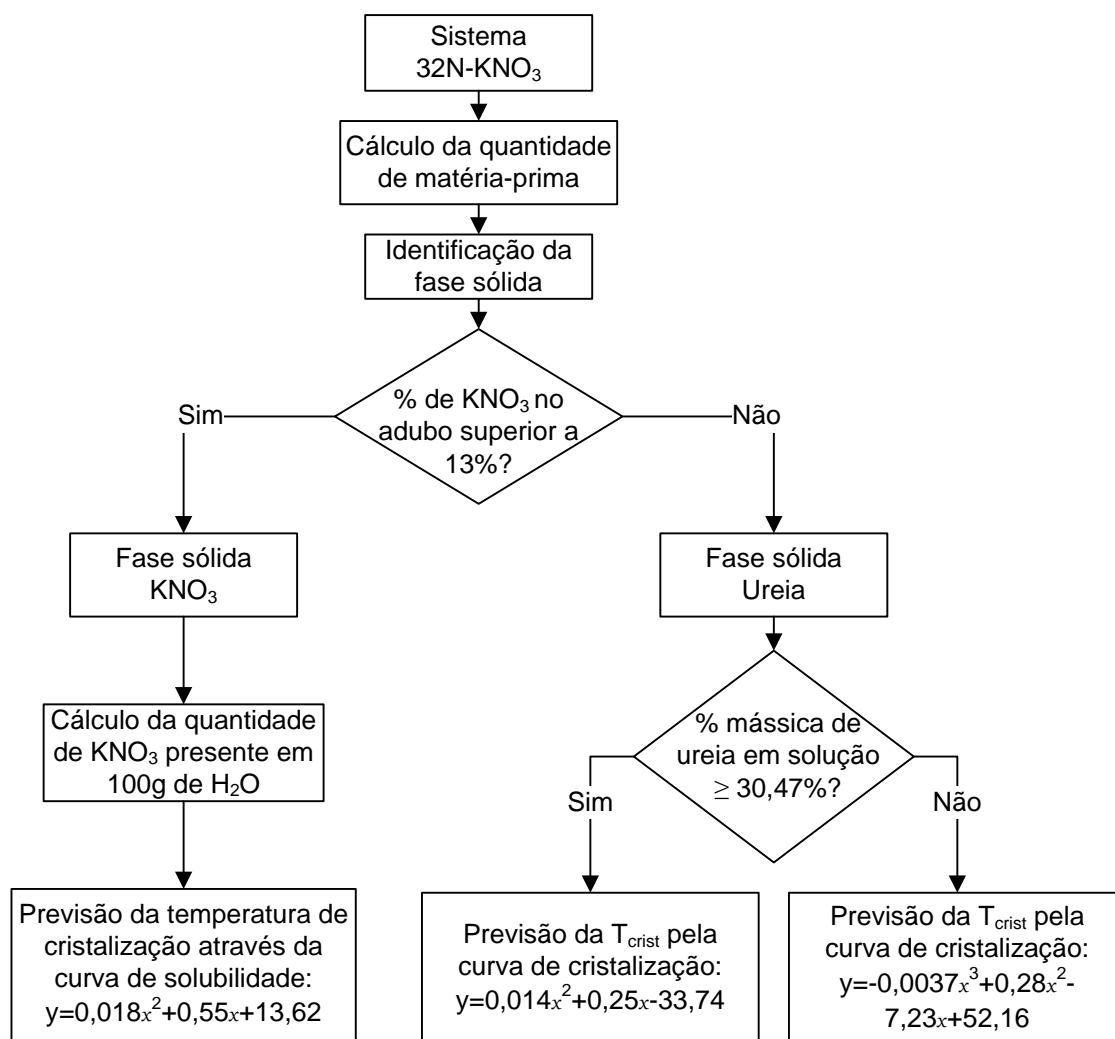


Figura 4.12 - Metodologia utilizada para prever a temperatura de cristalização do sistema 32N-KNO<sub>3</sub>.

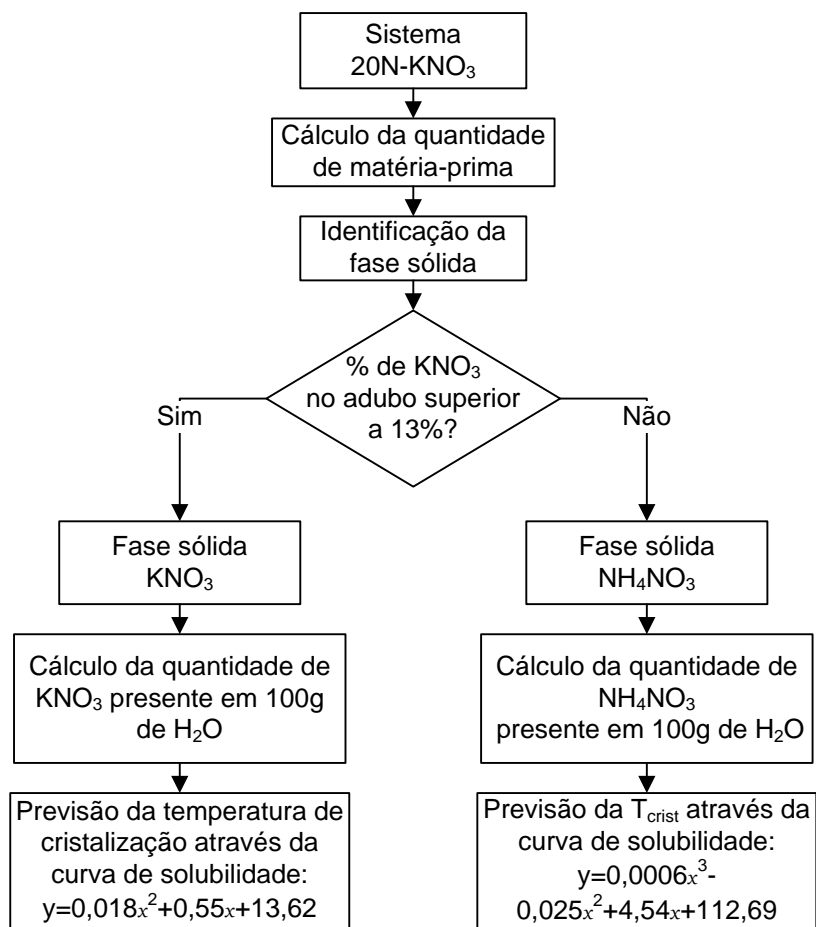


Figura 4.13 - Metodologia utilizada para prever a temperatura de cristalização do sistema 20N-KNO<sub>3</sub>.

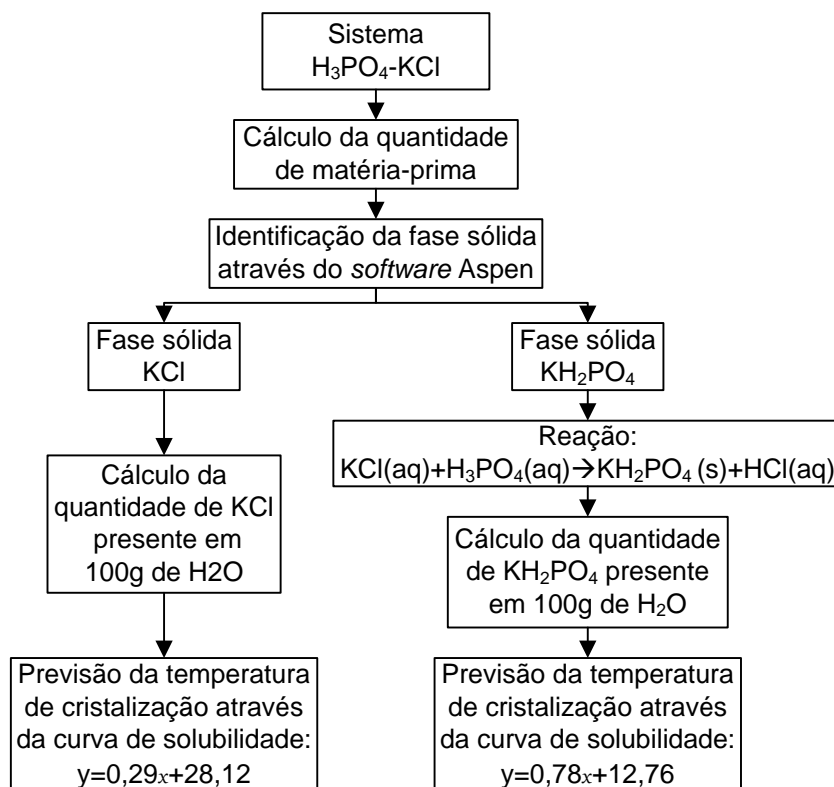


Figura 4.14 - Metodologia utilizada para prever a temperatura de cristalização do sistema  $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-KCl}$ .

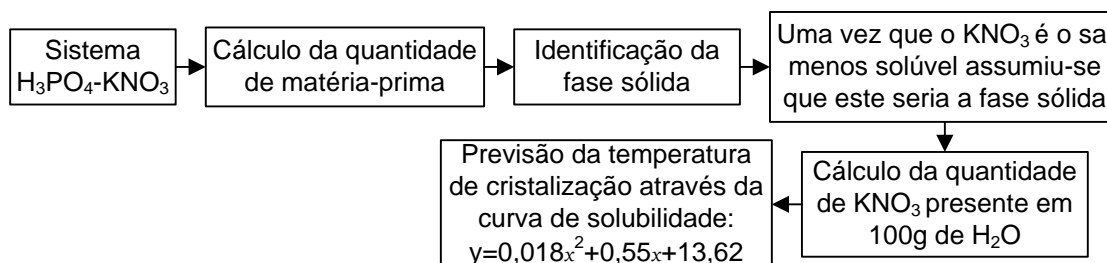


Figura 4.15 - Metodologia utilizada para prever a temperatura de cristalização do sistema  $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-KNO}_3$ .

A implementação da metodologia para a determinação da temperatura de cristalização foi feita em Excel, tendo em conta os fluxogramas apresentados nas figuras 4.1 a 4.15. Futuramente, recomenda-se que a previsão da temperatura de cristalização seja feita num *software*, como por exemplo o *LabVIEW*, de forma a simplificar o processo, onde seja apenas necessário colocar as matérias-primas da formulação e o equilíbrio NPK e, caso a formulação exista na base de dados do programa, a temperatura de cristalização é indicada, caso contrário o *software* estima a temperatura de cristalização.

Em todos os sistemas estudados testou-se sempre quais os valores, da curva de solubilidade ou da curva de cristalização, que melhor se adequavam à previsão. Em todos os sistemas em que o KCl poderia precipitar, à exceção do sistema KCl-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, mostrou-se que a curva de cristalização era aquela que melhor se adequa aos valores.

No caso em que a fase sólida determinada é a ureia, concluiu-se que a curva de cristalização é a que melhor se adapta aos valores. Na determinação da temperatura de cristalização pela curva de cristalização considerou-se sempre a percentagem de ureia no adubo, contudo, para o sistema 32N-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> verificou-se que o melhor ajuste seria considerando a percentagem de ureia relativamente à água presente no adubo. O fluxograma com o método de previsão da temperatura de cristalização do sistema 32N-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> apresenta todas as fases sólidas que se podem formar e precipitar, porém, não se apresentam as condições necessárias que levam à precipitação de cada fase sólida, pois o número de ensaios efetuados neste sistema não permitia chegar a essa conclusão.

Segundo a literatura no sistema Ureia-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> quando existe excesso de P no equilíbrio NP a fase sólida que precipita é MAP/DAP, contudo, estes estudos são para adubos com pH neutro [17, 18]. Os adubos produzidos pela empresa SOPAC apresentam um pH ácido, podendo este fator ter influência na fase sólida que precipita. Assim, numa primeira fase considerou-se que a fase sólida que precipitaria seria o MAP/DAP quando existia excesso de P no equilíbrio NP, porém, os resultados obtidos não foram de encontro com os determinados em laboratório. A melhor previsão da temperatura de cristalização acontece quando se considera apenas a fase sólida ureia e, por esta razão, é a única fase sólida apresentada no fluxograma 4.7.

Nos sistemas 32N-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-KCl e 20N-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-KCl uma das fases sólidas que pode precipitar é o KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. Na literatura, em sistemas semelhantes a estes, o KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> não aparece como possível fase sólida [17, 18, 21], contudo, a formulação tem cloreto de potássio e ácido fosfórico podendo ocorrer a formação de fosfato monopotássico [16, 23]. Também no *Aspen* aparece como um dos sais que pode precipitar. Assim, o que se verificou foi que os valores de temperatura de cristalização obtidos através do método, para a condição de formação de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, se aproximavam bastante dos valores reais determinados em laboratório. Também para o sistema Ureia-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-KCl se testou a fase sólida KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, porém os resultados obtidos não foram de encontro aos determinados laboratorialmente e, por esta razão, não se considerou a precipitação desta fase sólida neste sistema.

Nos sistemas em que a fonte de potássio utilizada é o KNO<sub>3</sub> assumiu-se numa primeira fase que apenas o KNO<sub>3</sub> poderia precipitar, porém, verificou-se que a melhor previsão da temperatura de cristalização acontece quando se considera que, para uma percentagem superior a 13% de KNO<sub>3</sub> no adubo, este composto tem realmente influência na temperatura de cristalização, sendo esta a fase sólida que precipita. Assim, quando a percentagem é inferior a 13% considerou-se que o sal que precipitaria seria o segundo menos solúvel presente na

formulação. No sistema 20N-KNO<sub>3</sub> apesar de não existirem formulações em que a percentagem de KNO<sub>3</sub> é inferior a 13% apresenta-se esta condição no fluxograma, pois esta verificou-se em todos os outros sistemas em que o KNO<sub>3</sub> está presente.

No estudo realizado ao sistema KNO<sub>3</sub>-NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O a 20°C a influência do KNO<sub>3</sub> na fase sólida que precipita é sentida quando a sua percentagem em solução é de 6% [25]. A 25°C o KNO<sub>3</sub> tem influência na temperatura de cristalização quando a sua percentagem em solução é de 2% [26]. Estes resultados não se encontram em concordância com os resultados obtidos pelo método de previsão. Isto pode dever-se ao facto de estes resultados serem apenas para 20°C e 25°C e não para toda a gama de temperaturas contemplada pelo método.

Nos sistemas NPK em que a fonte de potássio é o KNO<sub>3</sub> não se considerou a fase sólida KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, pois não existia evidência de formação deste a partir da reação entre o KNO<sub>3</sub> e o H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Com base nestas conclusões, recomenda-se que futuramente se analise os cristais obtidos para a condição de formação da fase sólida KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, em sistemas NPK, a análise dos cristais em sistemas em que a fonte de potássio é o KNO<sub>3</sub> e este é inferior a 13% e uma análise aos cristais obtidos no sistema Ureia-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Esta análise pode ser efetuada através de difração de raios X ou microscopia de luz polarizada.

## 4.2 Resultados obtidos pelo método de previsão da temperatura de cristalização

Após desenvolvida a metodologia de previsão da temperatura de cristalização colocou-se os resultados em diagramas ternários. A representação dos resultados em diagramas ternários apenas foi realizada para sistemas com mais de 5 experiências, pois com menos torna-se difícil a visualização das fases sólidas por zonas. No anexo B estão as tabelas com os resultados obtidos e utilizados para a elaboração dos diagramas ternários.

Nas figuras 4.16 a 4.23 apresentam-se os resultados obtidos em diagramas ternários, onde na ilustração A é possível visualizar zonas distintas para cada fase sólida identificada e na ilustração B apresentam-se os resultados segundo o sucesso da previsão, sendo que a verde e laranja o resultado se encontra dentro dos limites estabelecidos e a vermelho a previsão efetuada não se encontra de acordo com o valor determinado em laboratório. A ilustração C mostra o sucesso de previsão para cada fase sólida.

Os resultados dos restantes sistemas apresentam-se nas Tabela 4.1 a 4.7. Nas tabelas também se apresenta o código de cores verde, laranja e vermelho para que seja mais fácil a visualização de quais os valores que se encontram dentro dos limites.



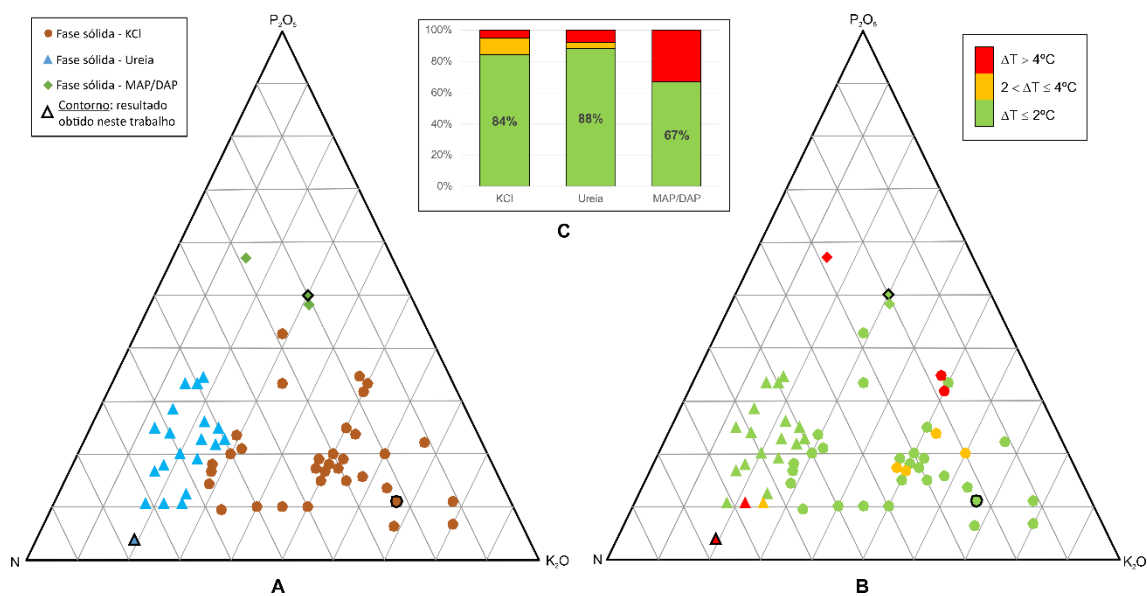


Figura 4.16 - Resultados obtidos para o sistema Ureia- $H_3PO_4$ -KCl.

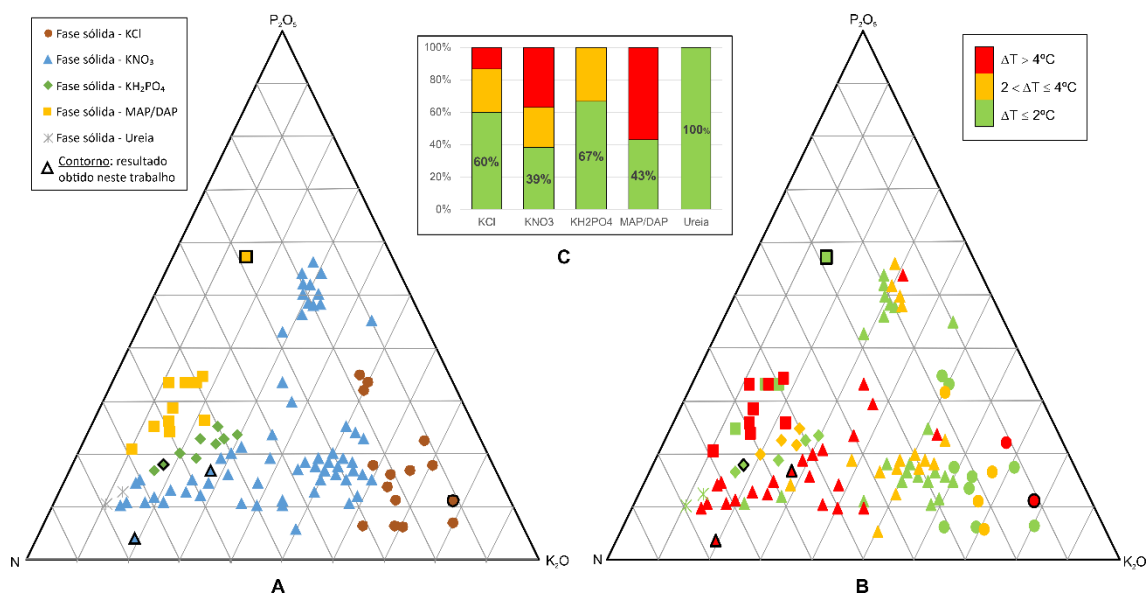


Figura 4.17 - Resultados obtidos para o sistema 32N- $H_3PO_4$ -KCl.

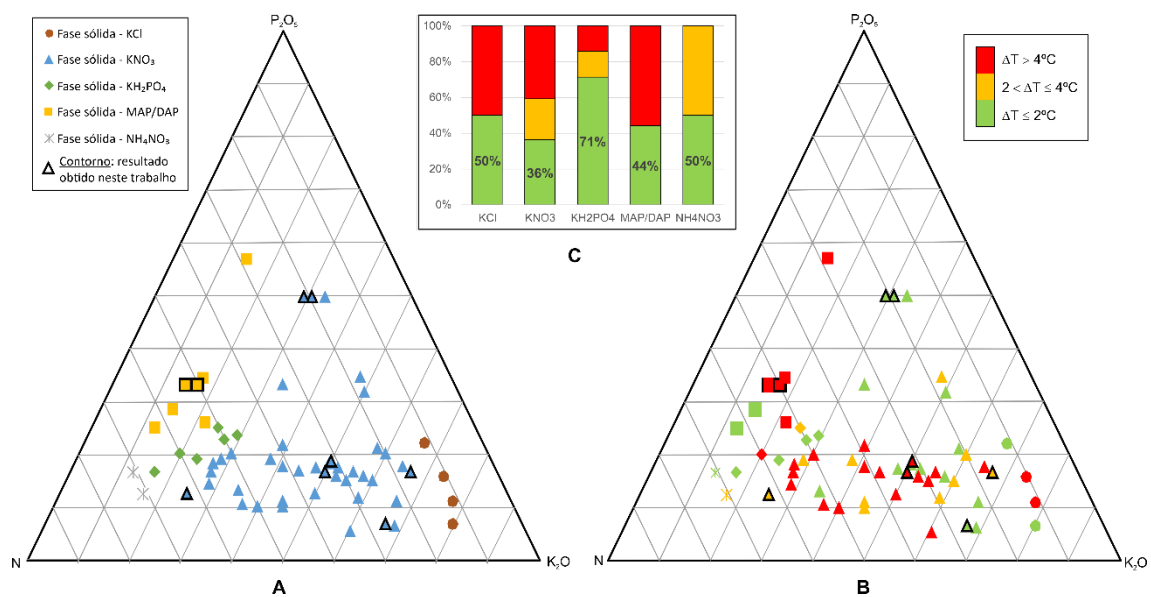


Figura 4.18 - Resultados obtidos para o sistema 20N-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-KCl.

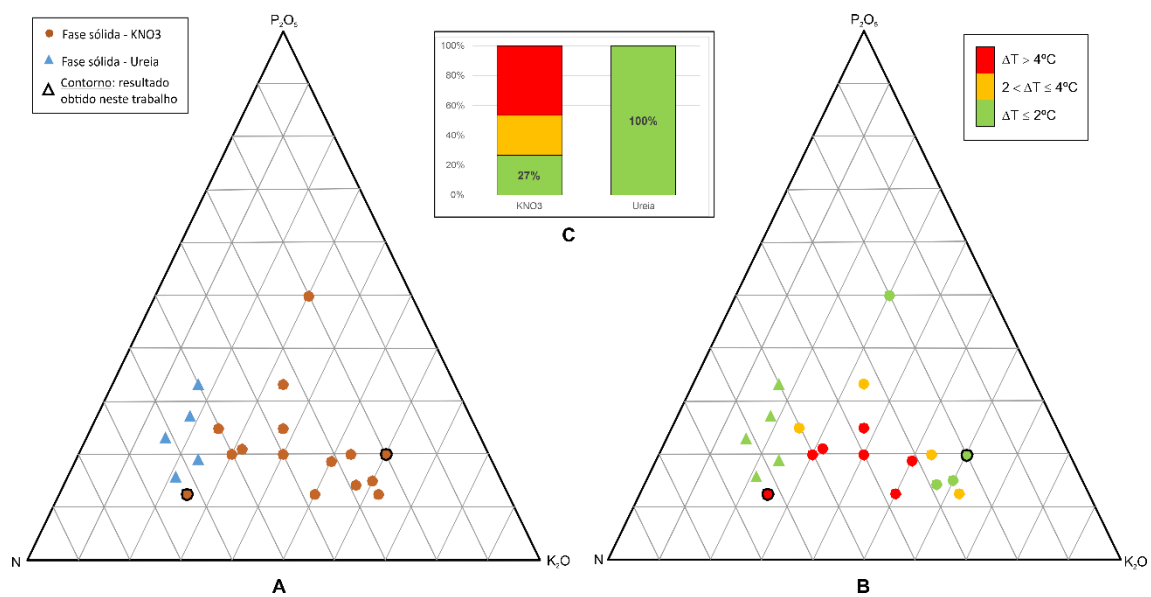


Figura 4.19 - Resultados obtidos para o sistema Ureia-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-KNO<sub>3</sub>.

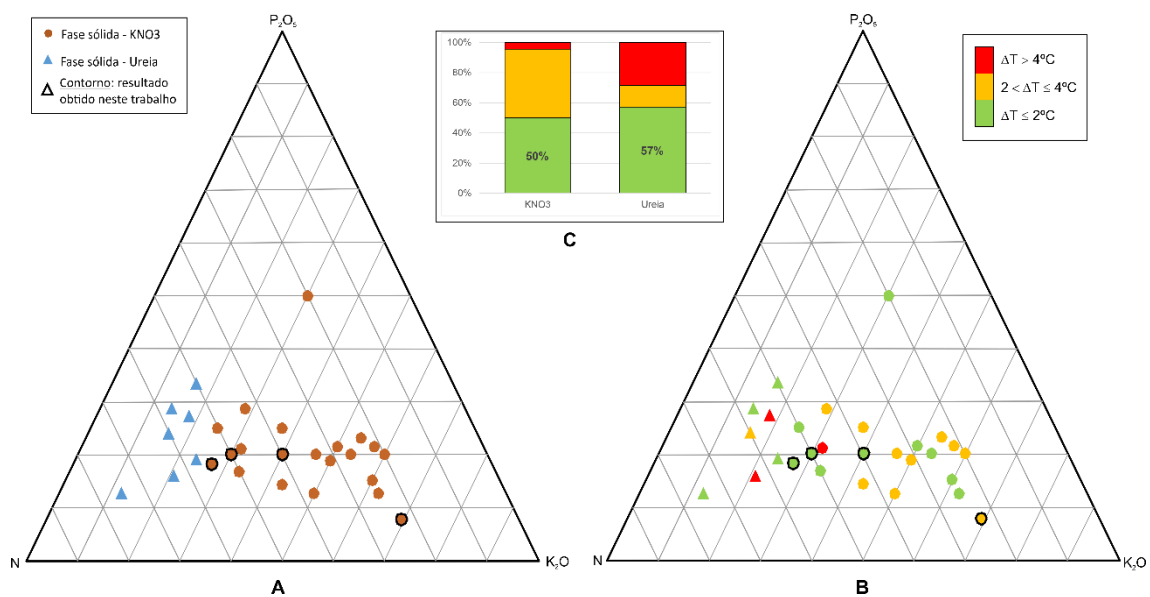


Figura 4.20 - Resultados obtidos para o sistema 32N-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-KNO<sub>3</sub>.

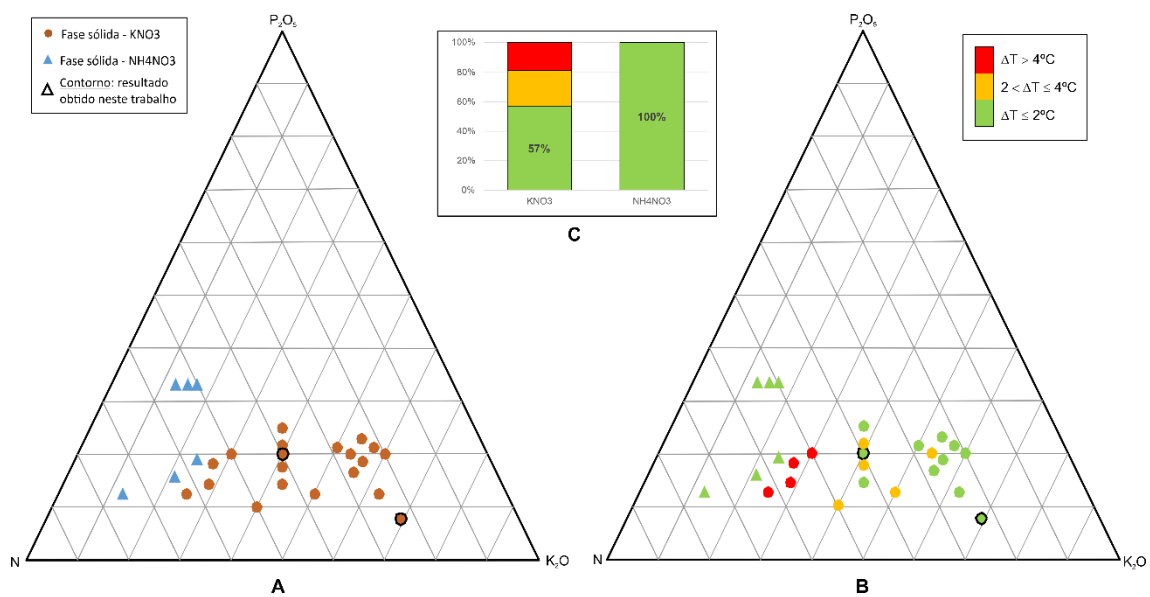


Figura 4.21- Resultados obtidos para o sistema 20N-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-KNO<sub>3</sub>.

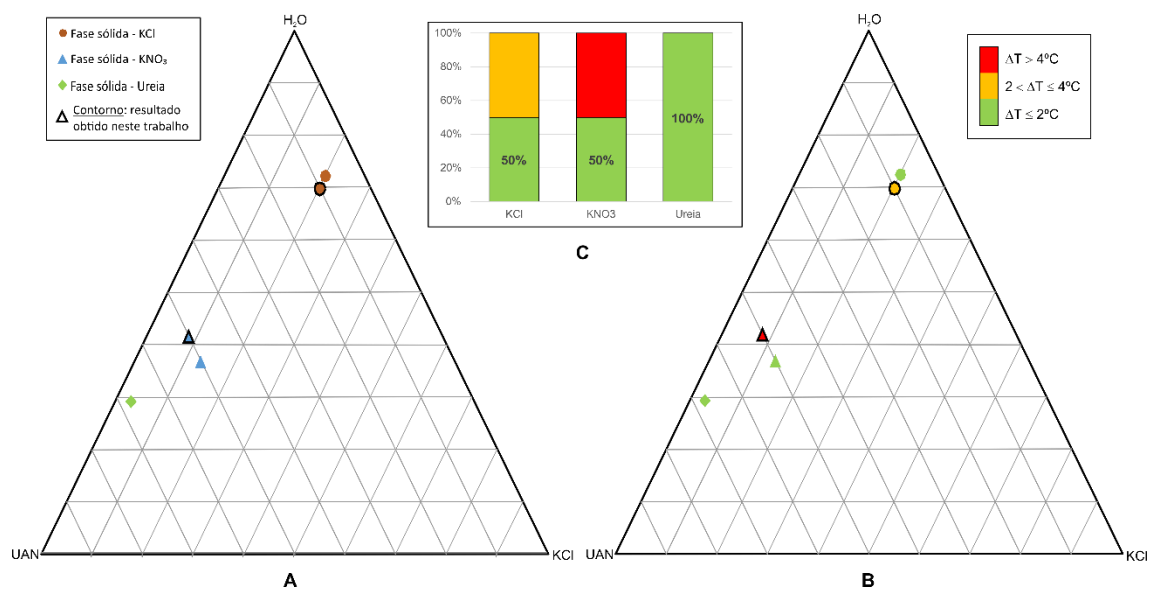


Figura 4.22 - Resultados obtidos para o sistema 32N-KCl.

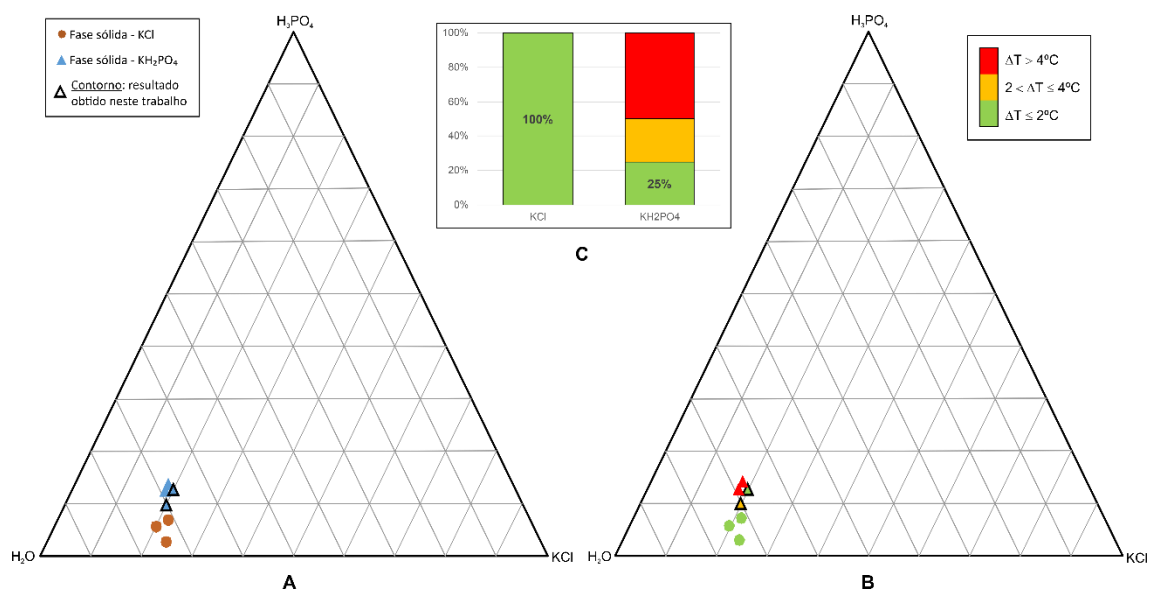


Figura 4.23 - Resultados obtidos para o sistema H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-KCl.

Tabela 4.1- Resultados obtidos para o sistema Ureia-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Designação	T <sub>crist</sub> laboratorial (°C)	T <sub>crist</sub> prevista pelo método (°C)
<b>Fase sólida: Ureia</b>		
14-4-0 U	< -2	-14
<b>Fase sólida: DAP</b>		
10-20-0	< -3	-22
7-21-0	< -2	-5

Tabela 4.2- Resultados obtidos para o sistema 32N-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Designação	T <sub>crist</sub> laboratorial (°C)	T <sub>crist</sub> prevista pelo método (°C)
<b>Fase sólida: Ureia</b>		
25-5-0 (1778)	8	9

Tabela 4.3- Resultados obtidos para o sistema Ureia-KCl.

Designação	T <sub>crist</sub> laboratorial (°C)	T <sub>crist</sub> prevista pelo método (°C)
<b>Fase sólida: KCl</b>		
8-0-12 U (5122)	-2	9
4-0-12 U (376)	<-2	-5
3-0-12 U (379)	<-2	-9
<b>Fase sólida: Ureia</b>		
20-0-5 U (646)	<-6	-38

Tabela 4.4 - Resultados obtidos para o sistema 20N-KCl.

Designação	T <sub>crist</sub> laboratorial (°C)	T <sub>crist</sub> prevista pelo método (°C)
<b>Fase sólida: KNO<sub>3</sub></b>		
4-0-12 NA (377)	11	10
3-0-12 NA (380)	2	3

Tabela 4.5 - Resultados obtidos para o sistema 32N-KNO<sub>3</sub>.

Designação	T <sub>crist</sub> laboratorial (°C)	T <sub>crist</sub> prevista pelo método (°C)
<b>Fase sólida: KNO<sub>3</sub></b>		
3-0-9 Pobre CI 32N (615)	11,5	14
3-0-8 Pobre CI 32N (617)	8	11
<b>Fase sólida: Ureia</b>		
20-0-5 32N s/CI	-1	-9

Tabela 4.6 - Resultados obtidos para o sistema 20N-KNO<sub>3</sub>.

Designação	T <sub>crist</sub> laboratorial (°C)	T <sub>crist</sub> prevista pelo método (°C)
<b>Fase sólida: KNO<sub>3</sub></b>		
5-0-10 Pobre em CI NA (600)	18	19
3-0-9 Pobre CI NA (616)	12	14
3-0-8 Pobre CI NA (618)	9,5	11
4-0-8 Pobre em CI NA (599)	10	12

Tabela 4.7 - Resultados obtidos para o sistema H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-KNO<sub>3</sub>.

Designação	T <sub>crist</sub> laboratorial (°C)	T <sub>crist</sub> prevista pelo método (°C)
<b>Fase sólida: KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub></b>		
2,4-4,6-6 s/ CI (248)	4,5	13

Sendo o erro de medição  $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ , considerou-se que, para efeito da atribuição de cor ao resultado obtido pelo método, quando a determinação da temperatura de cristalização em laboratório apresenta um valor de, por exemplo,  $11,5^{\circ}\text{C}$  arredondou-se para cima, ou seja, este valor passa a ser  $12^{\circ}\text{C}$ .

Em alguns casos a temperatura de cristalização determinada em laboratório apresenta a designação de temperatura ambiente, sendo que é importante referir que esta temperatura depende da estação do ano em que a determinação foi realizada.

Uma vez que a metodologia apresentada não contempla a influência das impurezas que as matérias-primas possam conter, nomeadamente Mg e Ca, a temperatura de cristalização estimada pelo método pode ser inferior à obtida em laboratório, pois considera-se que as matérias-primas são puras.

Outro fator relacionado com as matérias-primas que não é contemplado pelo método é o seu intervalo de especificação de pureza, pois considerou-se a mesma pureza em toda a metodologia. Apesar de não existir grande variabilidade nos fornecedores de matérias-primas e, mesmo que sejam compradas sempre ao mesmo fornecedor, podem existir ligeiras oscilações que vão ter impacto na temperatura de cristalização.

Outra situação observada é aquela em que a temperatura de cristalização estimada pelo método é superior à determinada em laboratório. Isto acontece pois, através do método de previsão, ao utilizar a curva de solubilidade do sal que se forma, a temperatura de cristalização será aquela à qual o adubo se encontra saturado, ou seja, atingiu-se a quantidade máxima de soluto que é possível dissolver num determinado solvente. No entanto, existe um estado metaestável, que corresponde à diferença entre a temperatura de saturação de uma solução e a temperatura à qual os primeiros cristais são observados. Assim, é possível que a temperatura de cristalização seja mais baixa.

Considerando uma análise mais profunda dos resultados obtidos para cada fase sólida é notória uma percentagem de insucesso quando a fase sólida que precipita é MAP/DAP, sendo esta superior a 50%. Isto deve-se ao facto de que, dependendo da razão  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ , tanto pode precipitar MAP, DAP ou mesmo os dois, uma vez que a razão  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  raramente apresenta o valor de 1 ou 2, em que precipita MAP ou DAP, respetivamente. Neste trabalho considerou-se que para valores próximos de 1 o que precipita é MAP e para valores próximos de 2 ou superiores é DAP que precipita, contudo pode estar a acontecer a precipitação de outros fosfatos de amónio que não sejam MAP ou DAP. Constatou-se que a solubilidade do sal é bastante sensível à razão  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  [31].

Verificou-se também que para sistemas NPK, em que a fonte de potássio é o KCl e este se encontra em excesso, quando a fase sólida que precipita é o  $\text{KNO}_3$  os resultados de temperatura de cristalização obtidos através do método aproximam-se bastante do valor real de temperatura determinado em laboratório. Contudo, analisando os resultados da fase sólida  $\text{KNO}_3$ , quando o KCl se encontra em defeito, estes não são tão próximos do valor determinado em laboratório.

Tendo em conta estas conclusões, tanto para a fase sólida MAP/DAP como para a fase sólida  $\text{KNO}_3$  quando o KCl não se encontra em excesso, recomenda-se que futuramente se analise os cristais obtidos, através de difração de raios X ou microscopia de luz polarizada, de modo a caracterizá-los.

Numa última abordagem, com o intuito de confirmar qual o precipitado que se forma calculou-se o  $K_{ps}$  dos sais que se formam a 0°C, 10°C e 20°C. Na tabela 4.8 apresentam-se os valores de  $K_{ps}$  calculados.

Tabela 4.8 – Constante de produto solubilidade dos compostos.

Composto	$K_{ps}$		
	0°C	10°C	20°C
KNO <sub>3</sub>	1,73	4,27	9,77
KCl	13,71	17,29	20,80
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	217,33	351,18	575,38
MAP	14,03	17,57	21,79
DAP	137,13	430,16	570,55
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	1,18	1,81	2,76

Como o  $K_{ps}$  indica a solubilidade do composto, quando mais baixo for o  $K_{ps}$  menos solúvel é o composto. Assim, os sais menos solúveis são o KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> e o KNO<sub>3</sub>. Para que ocorra precipitação de um dos sais é necessário que  $Q > K_{ps}$ . No entanto, só é possível fazer a previsão da reação de precipitação através da constante de produto solubilidade para sistemas sem ureia.

Calculou-se o valor de  $Q$  para cada resultado do sistema 20N-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-KNO<sub>3</sub> com o intuito de perceber se o KNO<sub>3</sub> só precipita quando a sua percentagem no adubo é superior a 13%. Concluiu-se que para os resultados em que se considerou que a fase sólida é o NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, o  $Q$  do NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> é inferior ao  $K_{ps}$  e que o  $Q$  do KNO<sub>3</sub> é inferior ao  $K_{ps}$ , assim, nenhum dos dois sais precipita. Contudo, estimou-se a temperatura de cristalização primeiro considerando que a fase sólida que precipita é o KNO<sub>3</sub>, porém os resultados obtidos não se encontravam de acordo com os determinados em laboratório. Assim, considerou-se que a fase sólida que precipita é o NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, pois os resultados obtidos estão de acordo com os determinados em laboratório.

Em sistemas NPK em que a fonte de potássio é o KCl e se considerou a fase sólida KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> estudou-se também qual o sal que precipita através do  $K_{ps}$ . Calculou-se o valor de  $Q$  para todos os resultados considerando dois cenários: a precipitação de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> e a precipitação de KNO<sub>3</sub>. Na maioria dos resultados o  $Q < K_{ps}$  e, por isso, nenhum sal precipita. Neste trabalho, numa primeira fase realizou-se a previsão da temperatura de cristalização considerando que nestes ensaios a fase sólida seria o KNO<sub>3</sub>, contudo, o resultado de previsão não se encontrava de acordo com o determinado em laboratório. Quando realizada a previsão considerando a fase sólida KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> a previsão da temperatura de cristalização foi muito próxima dos resultados determinados em laboratório.



Apesar de neste trabalho o estudo da previsão da reação de precipitação através da constante de produto solubilidade não ter sido conclusivo, recomenda-se que futuramente se estude esta metodologia mais detalhadamente.

Após a implementação da metodologia de previsão da temperatura de cristalização de adubos líquidos proposta concluiu-se que 75% dos resultados se encontram dentro dos limites estipulados. Realizando uma análise quantitativa mais detalhada aos sistemas estudados, foi possível concluir que o sistema Ureia- $\text{H}_3\text{PO}_4$ -KCl apresenta um sucesso de previsão de 92% e os sistemas 20N- $\text{H}_3\text{PO}_4$ - $\text{KNO}_3$  e 32N- $\text{H}_3\text{PO}_4$ - $\text{KNO}_3$  de 85% e 90%, respectivamente. Assim, a implementação da metodologia de previsão é uma mais valia para a empresa, pois na maioria dos sistemas quando a temperatura de cristalização obtida pelo método é superior a 7°C não será necessário realizar a determinação em laboratório e, conseqüentemente o tempo de resposta ao cliente será menor, haverá menos custos para o laboratório e o analista poderá dedicar mais tempo a atividades de desenvolvimento com maior valor acrescentado.

A metodologia proposta neste trabalho tem por base as reações entre matérias-primas e a solubilidade dos compostos que precipitam, contudo, podem estar a ocorrer reações em simultâneo ou mesmo a formar-se complexos que podem ter influência na temperatura de cristalização. Assim, é recomendado que, futuramente, se estudem estas duas situações.

#### 4.3 Resultados obtidos para os fatores que podem influenciar a temperatura de cristalização

O estudo realizado tem como finalidade estudar a temperatura de cristalização dos adubos líquidos. Para uma melhor compreensão deste fenómeno analisou-se a temperatura de cristalização destes quando submetidos a fatores que podem apresentar impacto nesta.

Em seguida apresentam-se os resultados obtidos para contaminação cruzada e ião comum, influência do pH, influência de impurezas, qualidade da água, arrefecimento inesperado, mudança de temperatura e, por último, analisou-se também a reprodutibilidade do método.

- **Contaminação cruzada e ião comum**

Na figura 4.24 apresentam-se os resultados obtidos para os ensaios realizados simulando contaminação cruzada e influência do ião comum. Apesar dos 13 ensaios serem de contaminação cruzada apenas os ensaios 5 a 9 e 11 e 12 são de influência do ião comum.

Ensaio	Antes da contaminação				Depois da contaminação				
	Adubo	$T_{\text{crist}}$	Adubo contaminante	$T_{\text{crist}}$	$T_{\text{contamin. crist}}$	$\Delta T_{\text{contamin. crist}}$			
1	4-2-12 U (731)	0	10-3-5 32N (629)	0	3,5	3,5			
2	10-3-5 32N (629)	0	5-3-8 NA (612)	8	3,5	3,5			
3	4-2-12 U (731)	0	5-3-8 NA (612)	8	3	3			
4	10-3-5 32N (629)	0	4-2-12 U (731)	0	3	3			
5	6-3-6 Pobre CI 32N (632)	5	4-0-12 32N (1906)	1	7,5	2,5			
6	6-3-6 Pobre CI 32N (632)	5	20N	<-2	7	2			
7	15-3-6 S/ CI U (342)	5	20N	<-2	7	2			
8	15-3-6 S/ CI U (342)	5	4-0-12 U (376)	<-2	7	2			
9	6-3-6 Pobre CI NA (634)	6	5-3-8 NA (612)	8	7	1			
10	6-3-6 Pobre CI 32N (632)	5	6-3-6 Pobre CI NA (634)	5	6	1			
11	4-0-12 NA (377)	11	6-3-6 Pobre CI NA (634)	6	12	1			
12	4-0-12 U (376)	1	4-0-12 NA (377)	11	1	0			
13	4-0-12 U (376)	2	4-2-12 U (731)	0	2	0			

Figura 4.24 - Resultados obtidos nos ensaios de contaminação cruzada e não comum. Todas as temperaturas nesta tabela estão em graus Celsius.

O que acontece na contaminação cruzada é a mistura de dois adubos, sendo que muitas das vezes os adubos têm íons comuns, desta forma estas duas simulações estão interligadas e pela análise da figura 4.24 é visível a sua influência na temperatura de cristalização, fazendo com que na maioria das vezes esta seja mais elevada. Este aumento de temperatura de cristalização está de acordo com a literatura que afirma que a contaminação cruzada pode desencadear a formação de precipitados durante o armazenamento [42] e que a presença do íon comum diminui a solubilidade do precipitado [35, 37, 38].

- **pH**

Os resultados obtidos antes e após adição de ácido fosfórico encontram-se na figura 4.25.

Para a elaboração das figuras 4.25 a 4.32 quando a temperatura de cristalização determinada em laboratório foi a temperatura ambiente assumiu-se que esta seria 25°C. No caso em que a temperatura de cristalização determinada foi <-2°C ou <-6°C utilizou-se o valor de -2°C ou de -6°C.

Sem H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>			Com H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>			$\Delta T_{\text{crist}}$			
Adubo	pH	T <sub>crist</sub>	Adubo	pH	T <sub>crist</sub>	-1	0	1	2
Nutrifluid® 4-0-12 NA (377)	7-8	11	Nutrifluid® 4-0-12 NA (311)	<1	13			2	
20-0-5 32N (645)	7-8	10	20-1-5 32N	2-3	9			1	
20-0-5 U (646)	7-8	<-6	20-1-5 U	3-4	<-6			0	
3-0-9 Pobre Cl NA (616)	6-7	12	3-1-9 Pobre Cl NA	<1	12			0	
3-0-9 Pobre Cl 32N (615)	7-8	11,5	3-1-9 Pobre Cl 32N	<1	10		-1,5		

Figura 4.25 – Resultados obtidos para a influência do pH. Todas as temperaturas nesta tabela estão em graus Celsius.

Analisando os resultados obtidos para a influência do pH, a maior diferença observada é de 2°C e só num dos casos há descida da temperatura quando adicionado ácido fosfórico. Quando se adiciona ácido fosfórico à formulação a quantidade de água será menor e, por esta razão, existirá menos água para solubilizar as matérias-primas. Assim, é aceitável que a temperatura de cristalização após a adição de ácido fosfórico se mantenha igual ou aumente e que este fator não apresente um impacto significativo na temperatura de cristalização.

- **Impurezas**

Na tabela 4.9 apresentam-se os resultados obtidos para o teor de impurezas que as matérias-primas cloreto de potássio, nitrato de potássio e ácido fosfórico, usadas na determinação da temperatura de cristalização neste trabalho, apresentam na sua constituição.

Tabela 4.9 - Resultados da análise ao teor de impurezas das matérias-primas KCl, KNO<sub>3</sub> e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Determinação	Matriz	KCl	KNO <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
CaO (%)	Solúvel em Água	0,033	0,018	0,041
	Total	0,033	0,023	0,052
MgO (%)	Solúvel em Água	0,119	0,005	0,403
	Total	0,12	0,005	0,429
Fe (%)	Solúvel em Água	0	0	0,119
	Total	0,002	0,001	0,122

O resultado obtido para a influência das impurezas magnésio e cálcio em sistemas NPK apresenta-se nas figuras 4.26 a 4.31.

Antes da adição de Mg		Após a adição de 0,5% de Mg ao H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>							
Adubo	T <sub>crist</sub>	T <sub>crist</sub>	ΔT <sub>crist</sub>						
			0	1	2	3	4	5	
5-13-8 NA (527)	18,5	24	5.5						
2-2-14 32N (331)	9	13	4						
6-3-9 NA (611)	15	18	3						
15-3-6 (256)	16	19	3						
5-12-7 NA (528)	15	17	2						
10-3-5 32N (629)	0	2	2						
4-2-12 U (731)	0	1	1						
12-8-4 NA (542)	0	1	1						
5-3-8 NA (612)	8	9	1						

Figura 4.26 – Resultados obtidos para a influência da adição de magnésio em sistemas NPK em que a fonte de K<sub>2</sub>O é o KCl. Todas as temperaturas nesta tabela estão em graus Celcius.

Antes da adição de Mg		Após a adição de 0,5% de Mg ao H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>						
Adubo	T <sub>crist</sub>	T <sub>crist</sub>	$\Delta T_{crist}$					
			0	1	2	3		
15-3-6 S/ Cl U (342)	5	8	3					
6-3-6 Pobre Cl 32N (632)	5	6	1					
6-3-6 Pobre Cl NA (634)	6	6	0					

Figura 4.27 - Resultados obtidos para a influência da adição de magnésio em sistemas NPK em que a fonte de K<sub>2</sub>O é o KNO<sub>3</sub>. Todas a temperaturas nesta tabela estão em graus Celcius.

Antes da adição de Mg e Ca			Após a adição de 0,25% de Mg + 0,25% de Ca ao H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>						
Adubo	T <sub>crist</sub>	T <sub>crist</sub>	$\Delta T_{crist}$						
			0	5	10	15	20	25	
4-2-12 U (731)	0	T <sub>amb</sub>	25						
6-3-9 NA (611)	15	T <sub>amb</sub>	10						
8-16-4 32N (1858)	17	T <sub>amb</sub>	8						
5-13-8 NA (527)	18,5	T <sub>amb</sub>	6,5						
15-3-6 (256)	16	20	4						
18-5-5 32N (1920)	17	19	2						

Figura 4.28 - Resultados obtidos para a influência da adição de cálcio em sistemas NPK em que a fonte de K<sub>2</sub>O é o KCl. Todas a temperaturas nesta tabela estão em graus Celcius.

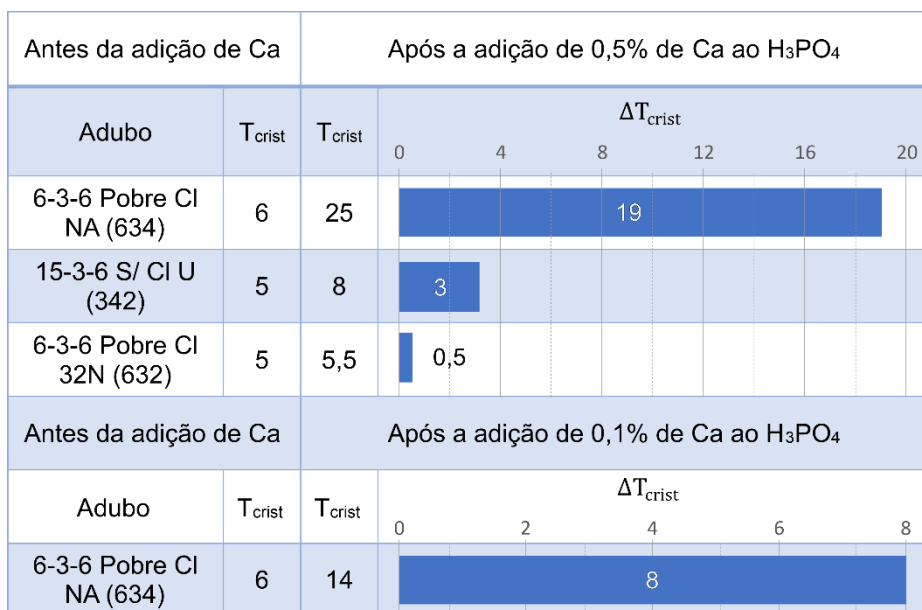


Figura 4.29 - Resultados obtidos para a influência da adição de cálcio em sistemas NPK em que a fonte de K<sub>2</sub>O é o KNO<sub>3</sub>. Todas a temperaturas nesta tabela estão em graus Celcius.

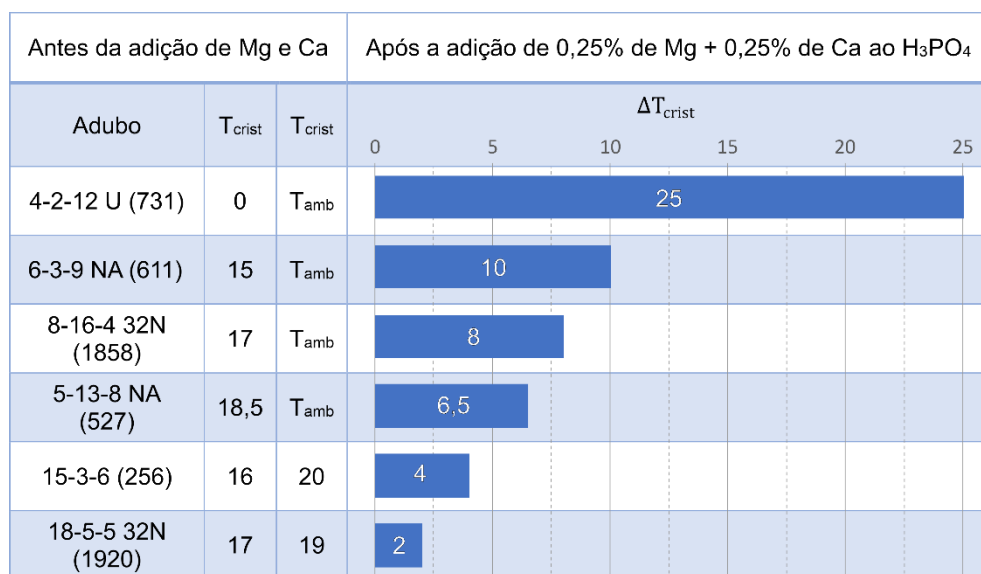


Figura 4.30 - Resultados obtidos para a influência da adição simultânea de magnésio e cálcio em sistemas NPK em que a fonte de K<sub>2</sub>O é o KCl. Todas a temperaturas nesta tabela estão em graus Celcius.

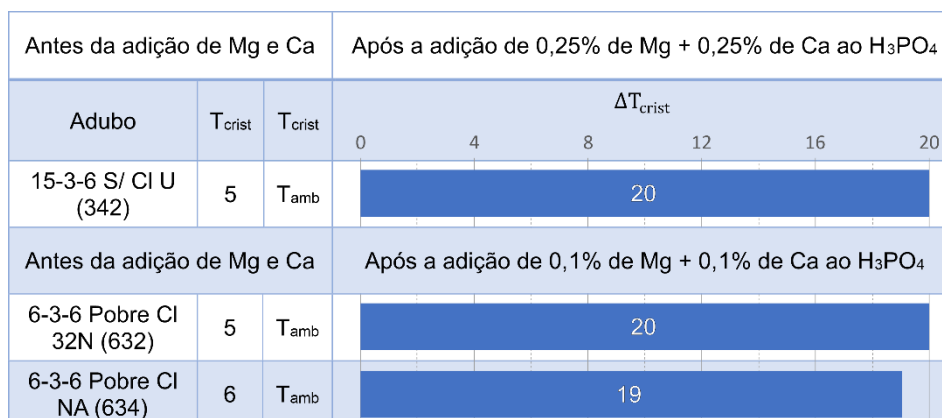


Figura 4.31 - Resultados obtidos para a influência da adição simultânea de magnésio e cálcio em sistemas NPK em que a fonte de K<sub>2</sub>O é o KNO<sub>3</sub>. Todas as temperaturas nesta tabela estão em graus Celsius.

Ao analisar os resultados obtidos para a impureza magnésio verifica-se a sua grande contribuição para o aumento da temperatura de cristalização. Isto pode dever-se ao facto de poder estar a precipitar o composto  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ , uma vez que basta que exista na mistura uma fonte de azoto, ácido fosfórico e magnésio. O ácido fosfórico usado na produção de adubos líquidos já contém um pequeno teor em magnésio, contudo, ao adicionar-se magnésio pode promover-se a formação deste sal bastante insolúvel. Assim sendo este aumento de temperatura de cristalização encontra-se em concordância com a literatura [41].

Analisando os resultados obtidos quando adicionado cálcio, também estes mostram um forte impacto na temperatura de cristalização.

Quanto à adição simultânea de magnésio e cálcio observou-se um  $\Delta T$  maior como era de esperar.

Na figura 4.32 apresentam-se os resultados da influência de impurezas para sistemas NK em que a fonte de K<sub>2</sub>O é o KCl.

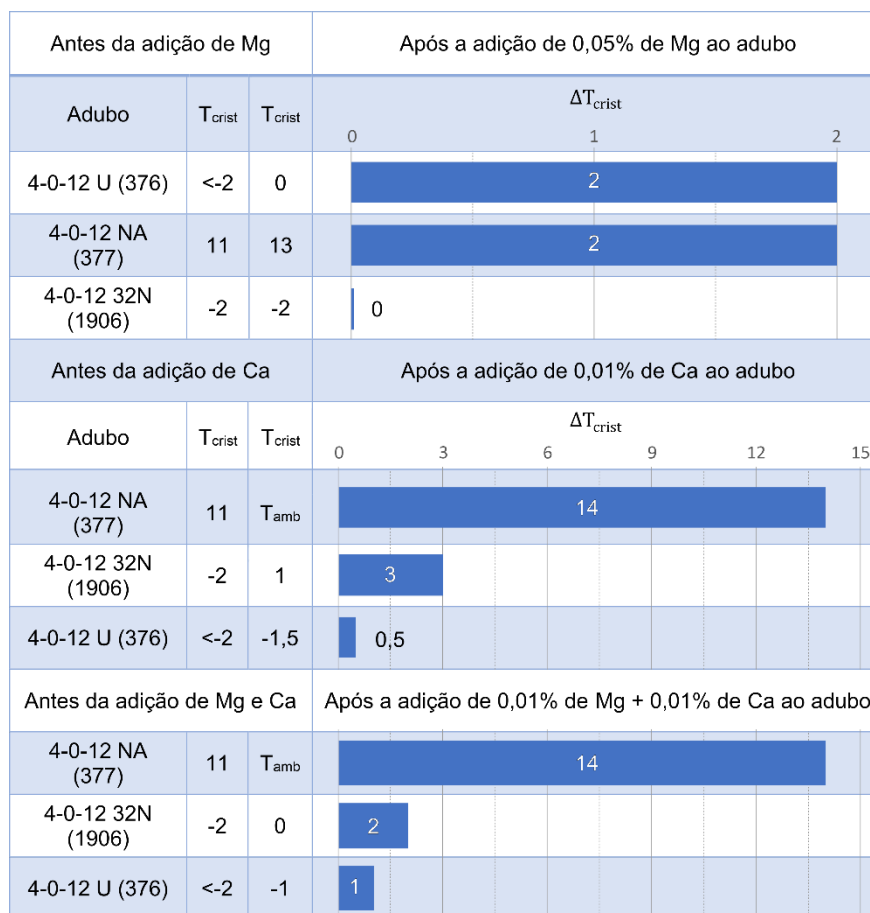


Figura 4.32 - Resultados obtidos para a influência da adição de impurezas em sistemas NK. Todas as temperaturas nesta tabela estão em graus Celcius.

Os resultados obtidos para sistemas NK mostram que o impacto das impurezas não é tão significativo como quando existe ácido fosfórico na formulação, à exceção do ensaio da adição de Ca e da adição simultânea de Mg e Ca ao adubo 4-0-12 NA (377) que apresenta um  $\Delta T$  bastante elevado.

Quando a impureza adicionada é o magnésio, o impacto na temperatura de cristalização é pouco significativo. Já tinha sido estudado o impacto da adição de 0,25% de Mg, 0,05% de Mn, 0,03% de Zn e 0,01% de B, em simultâneo, em sistemas NK, concluindo-se que a adição destes não apresenta impacto considerável na temperatura de cristalização e em alguns casos a temperatura de cristalização, após a adição destes compostos, foi mesmo mais baixa [36]. Porém, neste trabalho, apenas se adicionou 0,05% de magnésio, uma concentração mais baixa. Futuramente, aconselha-se que se realize um estudo à influência das impurezas para mais concentrações e estudo da influência de outras impurezas, como o ferro, que podem atrasar a cristalização.



Uma vez que algumas formulações pedem especificamente micronutrientes como magnésio e cálcio, sendo que neste contexto deixam de ter a designação de impurezas, recomenda-se também que futuramente se realize um estudo semelhante para a previsão da temperatura de cristalização em adubos com micronutrientes.

- **Qualidade da água**

Os resultados obtidos para a qualidade da água usada na produção de adubos líquidos encontram-se na tabela 4.10, sendo que os laboratórios 1 e 2 são ambos da faculdade.

Tabela 4.10 - Resultados obtidos para a qualidade da água.

Água analisada	Concentração (mg/L)		pH
	CaCO <sub>3</sub>	MgCO <sub>3</sub>	
<b>Laboratório 1</b>	75	33	5-6
<b>Laboratório 2</b>	73	36	5-6
<b>SOPAC</b>	51	20	5-6

Analisando os resultados obtidos para a qualidade da água usada na produção dos adubos líquidos, conclui-se que a água utilizada pela empresa SOPAC é macia e a água utilizada na produção de adubos nos laboratórios da faculdade é uma água média [47]. Apesar de as águas utilizadas na produção apresentarem durezas diferentes estas não terão grande impacto na temperatura de cristalização, pois nos três casos a água contém cerca de 30 ppm de Ca e 10 ppm de Mg [36]. Também o pH da água se encontra dentro dos parâmetros recomendados [37].

- **Arrefecimento inesperado, mudança de temperatura**

Após a realização do ensaio simulando uma noite de março, em que existe um elevado gradiente de temperatura entre o dia e a noite, concluiu-se que após o aparecimento dos cristais, e mesmo que a temperatura aumente, os cristais não se dissolvem, a não ser que se exerça uma agitação vigorosa. Este resultado encontra-se em concordância com a literatura que afirma que após o adubo cristalizar é difícil dissolver os cristais do tanque de armazenamento [36].

- **Reprodutibilidade do método**

Dado que um adubo, para ser comercializado, deve apresentar uma temperatura de cristalização igual ou inferior a 7°C, definiu-se que para esta causa apenas teriam impacto resultados que comprometessem esta norma.

Os resultados obtidos para a reprodutibilidade do método apresentam-se na tabela 4.11.

Tabela 4.11 - Resultados obtidos para a reprodutibilidade do método.

<b>Experiência</b>	<b>Temperatura de cristalização obtida no laboratório SOPAC (°C)</b>	<b>Temperatura de cristalização obtida na faculdade (°C)</b>
6-15-9 U (62)	12	16
4-2-12 U (731)	-1	0
8-16-4 32N (1858)	13	17
18-5-5 32N (1920)	10	17
10-3-5 32N (629)	<-2	0
2-2-14 32N (331)	12	9
Nutrifluid 3-3-12 NA (764)	10	8
11-7-3 NA (545)	<-2	<-2
9-6-3 NA (565)	<-2	<-2
5-12-7 NA (528)	10	15
12-8-4 NA (542)	<-2	0
5-13-8 NA (527)	12	18,5
15-3-6 (256)	4	16
6-3-9 NA (611)	14	15
Nutrifluid® 4-0-12 NA (311)	7	13
5-3-8 NA (612)	6,5	8
3-3-9 U S/ CI (130)	10	14
15-3-6 S/ CI U (342)	4	5
10-4-6 S/ CI 32N (339)	5	11
12-4-6 s/CI 32N (227)	8	13
6-3-6 Pobre CI 32N (632)	0	5
6-3-6 Pobre CI NA (634)	0	6
4-0-12 U (376)	<-2	<-2
20-0-5 U (646)	<-2	<-6
20-0-5 32N (645)	8	10
4-0-12 32N (1906)	<-2	-2
4-0-12 NA (377)	12	11
3-0-9 Pobre CI 32N (615)	11	11,5
3-0-9 Pobre CI NA (616)	11	12
4-0-8 Pobre em CI NA (599)	7	10
0-9-12 (461)	10	15
0-7-12 (694)	2	5

Analisando os resultados obtidos para a determinação da temperatura de cristalização no laboratório SOPAC e no laboratório da faculdade, existe, em alguns casos, uma discrepância de valores. Esta diferença de temperaturas pode dever-se ao facto de as matérias-primas utilizadas pelos dois laboratórios não serem as mesmas, podendo ter especificações diferentes. É de realçar que o equipamento para determinar a temperatura de cristalização e o analista também foram diferentes. Todos estes fatores podem contribuir para que os valores determinados nos dois laboratórios sejam diferentes.

Durante os ensaios realizados para a reprodutibilidade do método ainda se realizou um ensaio de repetibilidade para o adubo 18-5-5 32N, no entanto, a temperatura de cristalização determinada foi sempre de 17°C.

#### 4.3.1 Apreciação do risco

A análise efetuada nesta secção tem como objetivo identificar os fatores de maior risco para a temperatura de cristalização. Para este efeito, na identificação do risco recorreu-se à técnica de *brainstorming*, seguida de um diagrama causa-e-efeito e, posteriormente, realizou-se uma análise dos modos de falha e seus efeitos.

O método para a priorizar as causas que levam ao modo de falha é o valor NPR. Quanto mais elevado for o NPR mais crítica é a causa. De acordo com a UNE-EN 60812 [48] quando o produto perde a sua função principal, que é o caso quando o adubo cristaliza, este apresenta um índice de gravidade de 8. Na tabela 4.12 apresentam-se os resultados obtidos através da análise dos modos de falha e seus efeitos.

Tabela 4.12 - Resultado da AMFE.

Modo de falha	Cristalização do adubo líquido				
Efeito potencial da falha	Descontentamento do cliente			G	8
Causas potências	O	Controlo	D	NPR	Ação recomendada
Impurezas	10	Análise visual	2	160	Análise das impurezas presentes nas matérias-primas de modo a verificar se serão um fator crítico.
Qualidade da água	2	Análise da água no ICP	3	48	Análises regulares à dureza da água.
pH	4	Medição do pH	2	64	Quando possível análise da temperatura de cristalização do adubo com e sem $H_3PO_4$ .
Efeito do ião comum	8	Análise visual	2	128	Analisar sempre se a mistura de matérias-primas com ião comum levará à diminuição da solubilidade da mistura. Colocação de ar em todos os pontos do circuito de produção para que não haja mistura de produtos.
Contaminação cruzada	9	Análise visual	2	144	Cliente - Informar sempre da importância de limpar bem o tanque antes de colocar um novo produto. Empresa – Colocação de ar em todos os pontos do circuito de produção para que todo o produto seja expelido.
Ordem de adição/mistura	3	Análise visual	2	48	Realização do adubo laboratorialmente para definir a melhor ordem de adição/mistura.
Compatibilidade das matérias-primas	4	Análise visual	2	64	Sempre que não exista informação sobre a compatibilidade das matérias-primas, realização de ensaios em laboratório para determinar a compatibilidade.

Tabela 4.13 - Resultado da AMFE (Continuação).

Produto armazenado durante um longo período	2	Análise visual	2	32	Informar o cliente que o produto não deve ficar armazenado durante os meses do inverno.
Arrefecimento inesperado, mudança de clima	1	Análise visual	2	16	Informar o cliente que o produto é comercializado se a sua temperatura de cristalização for igual ou inferior a 7°C.
Reprodutibilidade do método	7	Análise visual	2	112	Realizar um documento com a descrição detalhada do método para identificação visual dos cristais e determinação da temperatura de cristalização.

Ao analisar os resultados obtidos pela análise dos modos de falha e seus efeitos verifica-se que as falhas com maior impacto na temperatura de cristalização são: impurezas, contaminação cruzada, ião comum e a reprodutibilidade do método. O elevado NPR que estas falhas apresentam deve-se ao facto da sua elevada probabilidade de ocorrência, pois o índice de deteção é baixo para as potenciais falhas, uma vez que o método de deteção é muito eficaz, é quase impossível não detetar a falha.

A influência das impurezas na cristalização do adubo é a causa com maior NPR. Apesar da variabilidade das matérias-primas ser muito pouca, sempre que se compra matérias-primas novas deverá analisar-se o teor de impurezas presentes nestas, principalmente do ácido fosfórico, pois é desta matéria-prima que vem a maioria das impurezas.

Para prevenir que aconteça contaminação cruzada e, conseqüentemente presença de ião comum, o agricultor deve proceder a uma limpeza rigorosa do tanque antes de colocar o novo adubo. Por forma a prevenir a contaminação cruzada dentro da empresa, uma das medidas implementadas pela empresa foi a colocação de ar em todos os pontos do circuito de produção dos adubos líquidos para que todo o produto seja expelido [49].

Quanto à reprodutibilidade do método, apesar de apenas se considerarem como críticos os ensaios em que a temperatura de cristalização determinada neste trabalho é superior aos 7°C, existe ainda uma probabilidade de ocorrência elevada. Uma das recomendações é a realização de um documento com a descrição detalhada do método para identificação visual dos cristais e determinação da temperatura de cristalização. Outra medida que pode ser implementada é realizar a determinação da temperatura de cristalização em duplicado, para que o valor obtido seja o mais correto.

Falhas como ordem de adição/mistura e compatibilidade das matérias-primas apesar de representarem riscos elevados estes estão mitigados e, por esta razão, apresentam um índice de ocorrência baixo. Existem procedimentos para a ordem de adição das matérias-primas [37] e tabelas de compatibilidade de matérias-primas [42]. No caso de se desconhecer a compatibilidade das matérias-primas este parâmetro deve ser sempre testado em laboratório.

O risco de o produto ser armazenado durante um longo período e existir um arrefecimento inesperado também são riscos críticos, no entanto o cliente é informado destes e cabe-lhe a ele decidir como proceder.





## 5 Conclusões e Propostas de Trabalho Futuro

A SOPAC é uma das maiores produtoras de adubos em Portugal e, por esta razão, é importante que continue a inovar. Uma vez que a grande desvantagem dos adubos líquidos é temperatura de cristalização, este estudo teve como principal objetivo a proposta de metodologias de previsão da temperatura de cristalização e a identificação das causas de maior risco para a cristalização do produto através de uma análise de risco.

O método de previsão de temperatura de cristalização proposto abrange 15 sistemas, de acordo com as matérias-primas necessárias à produção do adubo líquido, e estima a temperatura de cristalização com base nas possíveis reações que possam ocorrer e de acordo com a curva de solubilidade ou de cristalização do sal que irá precipitar.

O método proposto não contempla a influência das impurezas presentes nas matérias-primas nem a sua especificação, causas pelas quais a temperatura de cristalização determinada em laboratório possa ser superior àquela que se obtém através do método. A previsão através do método pela curva de solubilidade determina que os primeiros cristais irão aparecer à temperatura de saturação, no entanto, a solução pode permanecer num estado metaestável durante algum tempo e a temperatura de cristalização ser mais baixa do que a estimada pelo método.

Neste estudo verificou-se que para o sistema Ureia- $\text{H}_3\text{PO}_4$ , quando se considera que a fase sólida que precipita é a ureia, os valores determinados pela metodologia de previsão estão de acordo com os obtidos laboratorialmente.

Concluiu-se também neste trabalho que em sistemas como  $32\text{N-H}_3\text{PO}_4\text{-KCl}$  e  $20\text{N-H}_3\text{PO}_4\text{-KCl}$ , uma das fases sólidas que pode precipitar é o  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , pois são sistemas que na sua formulação apresentam potássio e ácido fosfórico. Verificou-se neste estudo que os valores de temperatura de cristalização obtidos através do método, para a condição de formação de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , aproximam-se bastante dos valores reais determinados em laboratório.

Concluiu-se também que os sistemas que apresentam como fonte de  $\text{K}_2\text{O}$  o  $\text{KNO}_3$  e uma percentagem de nitrato de potássio no adubo superior a 13% este composto apresenta influência na temperatura de cristalização.

Quando a fase sólida é MAP, DAP ou os dois em simultâneo, os valores obtidos através do método não estão em concordância com a realidade, isto deve-se ao facto de dependendo de qual seja a razão  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  a solubilidade do sal altera-se e, neste caso não foi possível prever com exatidão a temperatura de cristalização.

Verificou-se também que para sistemas NPK, em que a fonte de potássio é o KCl e este se encontra em excesso, quando a fase sólida que precipita é o  $\text{KNO}_3$  os resultados obtidos de

temperatura de cristalização através do método aproximam-se bastante do valor real de temperatura determinado em laboratório. Contudo, analisando os resultados da fase sólida  $\text{KNO}_3$ , quando o  $\text{KCl}$  não se encontra em excesso, estes não são tão próximos do valor determinado em laboratório.

A abordagem de previsão da reação de precipitação através da constante de produto de solubilidade não foi conclusiva, pois na maior parte dos casos não foi possível determinar qual o sal que precipita. Esta metodologia é bastante limitada, pois não é possível usar em sistemas em que a ureia seja uma das fases sólidas.

Após a implementação do método concluiu-se que 75% dos resultados se encontram dentro dos limites estipulados, sendo que o sistema Ureia- $\text{H}_3\text{PO}_4$ - $\text{KCl}$  tem um sucesso de previsão de 92% e os sistemas 20N- $\text{H}_3\text{PO}_4$ - $\text{KNO}_3$  e 32N- $\text{H}_3\text{PO}_4$ - $\text{KNO}_3$  de 85% e 90%, respetivamente. Assim, a implementação do método de previsão é uma mais valia para a empresa, pois na maioria dos sistemas quando a temperatura de cristalização obtida pelo método é superior a  $7^\circ\text{C}$  não será necessário realizar a determinação em laboratório e, consequentemente o tempo de resposta ao cliente será menor, haverá menos custos para o laboratório e o analista poderá dedicar mais tempo a atividades de desenvolvimento com maior valor acrescentado.

Considerando a análise efetuada através da ferramenta análise dos modos de falha e seus efeitos (AMFE) foi possível concluir que os fatores de maior risco para a temperatura de cristalização dos adubos líquidos são impurezas, contaminação cruzada, não comum e a reprodutibilidade do método.

## 5.1 Propostas de trabalho futuro

As propostas de trabalho futuro em seguida apresentadas, têm como finalidade comprovar os resultados obtidos neste estudo:

- ✓ Estudo da previsão das reações de precipitação através do produto de solubilidade dos sais que se podem formar em cada sistema;
- ✓ Realização de análises aos cristais obtidos na cristalização através de difração de raios X ou microscopia de luz polarizada, por forma a caracterizar melhor as zonas de cada fase sólida;
- ✓ Estudo da influência dos equilíbrios de complexação na temperatura de cristalização;
- ✓ Estudo da influência das impurezas para mais concentrações e estudo da influência de outras impurezas, como o ferro, que podem atrasar a cristalização;
- ✓ Elaboração da metodologia proposta para prever a temperatura de cristalização num *software*, como por exemplo o *LabVIEW*;

- ✓ Realização de um estudo semelhante contemplando também adubos com micronutrientes.



## Referências

- [1] Food and Agriculture Organization of the United Nations, “World Fertilizer Trends and Outlook to 2022”, Roma, 2019. [Online]. Disponível em: <http://www.fao.org/3/ca6746en/CA6746EN.pdf?eloutlink=imf2fao>.
- [2] Instituto Nacional de Estatística, “Estatísticas Agrícolas 2017”, Lisboa, 2018. [Online]. Disponível em: [https://www.ine.pt/xportal/xmain?xpid=INE&xpgid=ine\\_publicacoes&PUBLICACOESpub\\_boui=320461359&PUBLICACOESmodo=2](https://www.ine.pt/xportal/xmain?xpid=INE&xpgid=ine_publicacoes&PUBLICACOESpub_boui=320461359&PUBLICACOESmodo=2).
- [3] Instituto Nacional de Estatística, “Estatísticas Agrícolas 2018”, Lisboa, 2019. [Online]. Disponível em: [https://www.ine.pt/xportal/xmain?xpid=INE&xpgid=ine\\_publicacoes&PUBLICACOESpub\\_boui=358629204&PUBLICACOESmodo=2](https://www.ine.pt/xportal/xmain?xpid=INE&xpgid=ine_publicacoes&PUBLICACOESpub_boui=358629204&PUBLICACOESmodo=2).
- [4] K. Scherer, H. W., Mengel, K., Kluge, G., & Severin, “Fertilizers”, em *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7.<sup>a</sup> ed., vol. 14. Weinheim, pp. 171–192, 2012, doi: 10.1002/14356007.a10\_323.pub3.
- [5] R. D. Young e N. L. Hargett, “History, Growth, and Status”, em *Fluid Fertilizers*, J. M. Potts, Ed. Tennessee Valley Authority, 1984, pp. 5–13.
- [6] ADP - Fertilizantes, “História do Grupo ADP”. [Online]. Disponível em: <https://www.adp-fertilizantes.pt/pt/corporativo/história/> [Acedido: 27-Fev-2020].
- [7] F. p . Achorn, “Fluid Fertilizer”, em *Manual of Fertilizer Processing*, 1.<sup>a</sup> ed., F. T. Nielsson, Ed. Florida: Taylor & Francis Group, 1987, pp. 437–471.
- [8] D. A. Palgrave e D. C.-H. Cheng, “Fluid Fertilizers: Development of Procedures to Characterise Their Physical Properties”, em *Proceedings 514*, 2003.
- [9] J. W. Mullin, “Crystallization and Precipitation”, em *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7.<sup>a</sup> ed., vol. 10. Wiley-VCH, Weinheim, 2012, doi: 10.1002/14356007.b02\_03.
- [10] S. S. Kadam, S. A. Kulkarni, R. Coloma Ribera, A. I. Stankiewicz, J. H. ter Horst, e H. J. M. Kramer, “A new view on the metastable zone width during cooling crystallization”, *Chem. Eng. Sci.*, vol. 72, pp. 10–19, 2012, doi: 10.1016/j.ces.2012.01.002.
- [11] N. Kubota, “The Concept of Metastable Zone; Is it Useful for the Design of a Batch Crystallizer?”, em *Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering congress program and abstracts Asian Pacific Confederation of Chemical Engineers congress program and abstracts*, 2004. [Online]. Disponível em: [https://www.jstage.jst.go.jp/article/apcche/2004/0/2004\\_0\\_885/\\_pdf](https://www.jstage.jst.go.jp/article/apcche/2004/0/2004_0_885/_pdf).
- [12] P. Cubillas e M. W. Anderson, “Synthesis Mechanism: Crystal Growth and Nucleation”, em *Zeolites and Catalysis, Synthesis, Reactions and Applications*, 1.<sup>a</sup> ed., vol. 1, J. Čejka,

- A. Corma, e S. Zones, Eds. Weinheim, 2010.
- [13] J. J. De Yoreo, "Principles of Crystal Nucleation and Growth", *Rev. Mineral. Geochemistry*, vol. 54, n. 1, pp. 57–93, 2003, doi: 10.2113/0540057.
  - [14] J. W. Mullin, *Crystallization*, 4.<sup>a</sup> ed. Oxford: Butterworth Heinemann, 2001.
  - [15] G. C. Sosso *et al.*, "Crystal Nucleation in Liquids: Open Questions and Future Challenges in Molecular Dynamics Simulations", *Chem. Rev.*, vol. 116, n. 12, pp. 7078–7116, 2016, doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00744.
  - [16] E. G. Parker, "Ternary systems, potassium-phosphoric acid-water and ammonia-phosphoric acid-water", *J. Phys. Chem.*, pp. 653–661, 1914, doi: <https://doi.org/10.1021/j150152a003>.
  - [17] R. P. Langguth, J. H. Payne, P. G. Arvan, C. C. Sisler, e G. F. Brautigam, "Formulating Liquid Fertilizers", *Agric. Food Chem.*, vol. 3, n. 8, pp. 656–662, 1955, doi: 10.1021/jf60054a612.
  - [18] A. V. Slack, J. D. Hatfield, H. B. Shaffer, e J. C. Driskell, "Solubility Relationships in Liquid Mixed Fertilizer Systems", *J. Agric. Food Chem.*, vol. 7, n. 6, pp. 404–408, 1959, doi: 10.1021/jf60100a001.
  - [19] Y. K. Kim, A. W. Frazier, e C. L. Griffin, "Solubility in system  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ", *Fertil. Res.*, vol. 20, pp. 115–121, 1989, doi: 10.1007/BF01055436.
  - [20] A. W. Frazier, Y. K. Kim, e C. L. Griffin, "Solubilities in the ammonium thiosulfate-urea-ammonium nitrate-water system at 0°C", *Fertil. Res.*, vol. 26, pp. 99–105, 1990, doi: 10.1007/BF01048747.
  - [21] D. A. Palgrave, "Solution Fertilisers: The Crucial Properties", em *Proceedings 559*, 2005.
  - [22] X. Hu, T. Li, R. Wang, J. Yang, Q. Wu, e J. Zhu, "Determination and Calculation of Phase Equilibrium for Aqueous Ternary System  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}+\text{KCl}+\text{H}_2\text{O}$  at 283.15K", *E3S Web Conf.*, vol. 185, pp. 1–6, 2020, doi: 10.1051/e3sconf/202018504045.
  - [23] F. Zhao, Y. Lu, K. Wang, e G. Luo, "Solubility of  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  in  $\text{KCl}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , and their mixture solutions", *J. Chem. Eng. Data*, vol. 59, n. 2, pp. 439–443, 2014, doi: 10.1021/je400911m.
  - [24] I. V. Yulina e A. S. Trunin, "Polytherm of the  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{-KNO}_3\text{-H}_2\text{O}$  phase diagram", *Russ. J. Phys. Chem. A*, vol. 91, n. 5, pp. 876–879, 2017, doi: 10.1134/S0036024417050314.
  - [25] A. Wróbel-Kaszanek, S. Druzyński, U. Kielkowska, e K. Mazurek, "Equilibrium Study in the  $\text{KNO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  System at Temperatures from 293.15 to 323.15 K", *J. Chem. Eng. Data*, vol. 64, n. 2, pp. 784–790, 2019, doi: 10.1021/acs.jced.8b01052.

- [26] O. S. Kudryashova, A. V. Kataev, e L. N. Malinina, "Solubility in the  $\text{NaNO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-KNO}_3\text{-H}_2\text{O}$  system", *Russ. J. Inorg. Chem.*, vol. 60, n. 3, pp. 355–361, 2015, doi: 10.1134/S0036023615030122.
- [27] L. A. Pinck e M. A. Kelly, "The Solubility of Urea in Water", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 47, n. 8, pp. 2170–2172, 1925, doi: 10.1021/ja01685a502.
- [28] J. A. Dean, *Lange's Handbook of Chemistry*, 15.<sup>a</sup> ed. Nova Iorque: McGraw-Hill, 1999.
- [29] R. H. Perry, D. W. Green, e J. O. Maloney, Eds., *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 7.<sup>a</sup> ed. Nova Iorque: McGraw-Hill, 1997.
- [30] H. Buchanan e B. Winner, "The Solubility of Mono - and Diammonium Phosphate", *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 12, n. 5, pp. 448–451, 1920, doi: 10.1021/ie50125a012.
- [31] M. Gargouri, C. Chtara, P. Sharrock, A. Nzihou, e H. El Feki, "Experimental Study of the Purification of an Industrial Fertilizer (Mono-Ammonium Phosphate) to Larger Scale Using an Experimental Design", *Int. J. Mater. Eng.*, vol. 2, n. 4, pp. 32–37, 2012, doi: 10.5923/j.ijme.20120204.01.
- [32] L. Zhang, B. Wang, J. Tang, Y. Liu, Q. Hua, e L. Liu, "Determination of the Metastable Zone and Induction Period of Urea Phosphate Solution", *Int. J. Chem. React. Eng.*, pp. 1–11, 2019, doi: 10.1515/ijcre-2018-0174.
- [33] D. Li, D. Zeng, X. Yin, H. Han, L. Guo, e Y. Yao, "Phase diagrams and thermochemical modeling of salt lake brine systems. II.  $\text{NaCl+H}_2\text{O}$ ,  $\text{KCl+H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgCl}_2\text{+H}_2\text{O}$  and  $\text{CaCl}_2\text{+H}_2\text{O}$  systems", *Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.*, vol. 53, pp. 78–89, 2016, doi: 10.1016/j.calphad.2016.03.007.
- [34] P. Baboo, "Urea Crystallization Curve". [Online]. Disponível em: [https://www.academia.edu/17903666/Urea\\_Crystallization\\_Curve](https://www.academia.edu/17903666/Urea_Crystallization_Curve) [Acedido: 07-Abr-2020].
- [35] R. Chang, *Química*, 5.<sup>a</sup> ed. Lisboa: McGraw-Hill, 1994.
- [36] T. A. Obreza, E. O. Ontermma, e B. Boman, "Water Chemistry Effects on the crystallization temperature of liquid fertilizer", *Florida Agric. Exp. Stn. J.*, pp. 88–91, 1992.
- [37] D. B. Easterwood, "Fluid formulations require following select chemical principles", *Off. J. Fluid Fertil. Found.*, vol. 22, n. 84, p. 3, 2014.
- [38] E-escola Instituto Superior Técnico, "Fatores que Influenciam a Solubilidade", 2005. [Online]. Disponível em: <http://e-escola.tecnico.ulisboa.pt/topico.asp?id=299> [Acedido: 23-Jul-2020].
- [39] B. Easterwood, "Dry/Liquid Fertilizer Formulation Issues", 2016. [Online]. Disponível em:

<https://fluidfertilizer.org/wp-content/uploads/2016/09/B.-Easterwood-Liquid-and-Dry-Formulation-Issues-Repaired.pdf>.

- [40] M. M. Striplin, J. M. Stinson, e J. A. Wilbanks, “High-Analysis Liquid Fertilizer from Superphosphoric Acid”, *J. Agric. Food Chem.*, vol. 7, n. 9, pp. 623–628, 1959, doi: 10.1021/jf60103a006.
- [41] A. V. Slack e M. C. Nason, “Liquid Fertilizers from Wet-Process Phosphoric Acid. Suspension of Impurities”, *Agric. Food Chem.*, vol. 9, n. 5, pp. 343–348, 1961.
- [42] D. F. Leikam, “Fluid Fertilizers : Properties and Characteristics”, 2010. [Online]. Disponível em: <https://fluidfertilizer.org/wp-content/uploads/2016/09/Dale-Leikam-2.pdf>.
- [43] Aspen Tech, “Modeling Processes with Electrolytes”, *Aspen*. 1999, [Online]. Disponível em: <https://sites.chemengr.ucsb.edu/~ceweb/courses/che184b/aspenplus/GettingStartedElectrolytes.pdf>.
- [44] Weather Underground, “São Brissos, Beja, Portugal Weather History”, 2020. [Online]. Disponível em: <https://www.wunderground.com/history/daily/LPBJ/date/2020-3-16> [Acedido: 14-Set-2020].
- [45] M. Bahrami, D. H. Bazzaz, e S. M. Sajjadi, “Innovation and Improvements In Project Implementation and Management; Using FMEA Technique”, *Procedia - Soc. Behav. Sci.*, vol. 41, pp. 418–425, 2012, doi: 10.1016/j.sbspro.2012.04.050.
- [46] F. I. Khan e S. A. Abbasi, “Techniques and methodologies for risk analysis in chemical process industries”, *J. Loss Prev. Process Ind.*, vol. 11, pp. 261–277, 1998, doi: 10.1016/S0950-4230(97)00051-X.
- [47] EPAL - Grupo Águas de Portugal, “Ficha Informativa: Dureza”, 2015. [Online]. Disponível em: <http://cer.gob.cl/wp-content/plugins/downloadmonitor/download.php?id=51>.
- [48] AENOR, “UNE-EN 60812 - Técnicas de análisis de la fiabilidad de sistemas - Procedimiento de análisis de los modos de fallo y de sus efectos (AMFE)”, 2008.
- [49] R. Silva, “Implementação do Sistema de Gestão da Qualidade numa Fábrica de Adubos Líquidos”, Tese de Mestrado, Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade Nova de Lisboa, 2018.



## Anexo A – Índice de gravidade, ocorrência e detecção para elaboração da AMFE

Para a realização da análise dos modos de falha e seus efeitos foi necessário determinar o índice de gravidade, ocorrência e detecção. Os critérios para a determinação destes índices apresentam-se nas tabelas A.1 a A.3.

Tabela A.1 - Tabela utilizada para determinar o índice de gravidade. Fonte [48].

Índice de gravidade (G)	Gravidade	Critério
1	Nenhuma	Nenhum efeito considerável.
2	Muito pequena	O defeito só é notado pelos clientes mais exigentes (menos de 25%).
3	Menor	50% dos clientes percebem que existe defeito.
4	Muito baixa	A maioria dos clientes percebe que existe defeito (superior a 75%).
5	Baixa	A falha causa alguma insatisfação por parte do cliente.
6	Moderada	Cliente insatisfeito.
7	Alta	Cliente muito insatisfeito.
8	Muito alta	O produto perde a sua função principal.
9	Perigosa com aviso	A falha afeta a segurança e viola leis governamentais com aviso prévio.
10	Perigosa sem aviso	A falha afeta a segurança e viola leis governamentais sem aviso prévio.

Tabela A.2 - Tabela utilizada para determinar o índice de ocorrência. Fonte [48].

<b>Índice de ocorrência (O)</b>	<b>Taxa de falha</b>	<b>Probabilidade</b>	<b>Probabilidade de falhar</b>
10	> 1 em 2	0,5	Extremamente elevado, praticamente inevitável
9	1 em 3 vezes	0,333	Muito alto
8	1 em 8 vezes	0,125	Falha repetidamente
7	1 em 20 vezes	0,05	Alto
6	1 em 80 vezes	0,013	Moderadamente elevado
5	1 em 400 vezes	0,003	Moderado
4	1 em 2000 vezes	0,001	Relativamente baixo
3	1 em 15000 vezes	6,67E-05	Baixo
2	1 em 150000	6,67E-06	Remoto
1	< 1 em 1500000	6,67E-07	Praticamente impossível

Tabela A.3 - Tabela utilizada para determinar o índice de detecção. Fonte [48].

<b>Índice de detecção (D)</b>	<b>Deteção</b>	<b>Critério</b>
1	Quase certa	É quase certa a detecção da causa e consequentemente o modo de falha.
2	Muito alta	A possibilidade de detetar a causa e consequentemente o modo de falha é muito alta.
3	Alta	A possibilidade de detetar a causa e consequentemente o modo de falha é alta.
4	Moderadamente alta	A possibilidade de detetar a causa e consequentemente o modo de falha é moderadamente alta.
5	Moderada	A possibilidade de detetar a causa e consequentemente o modo de falha é moderada.
6	Baixa	A possibilidade de detetar a causa e consequentemente o modo de falha é baixa.
7	Muito baixa	A possibilidade de detetar a causa e consequentemente o modo de falha é muito baixa.
8	Remota	A possibilidade de detetar a causa e consequentemente o modo de falha é remota.
9	Muito remota	A possibilidade de detetar a causa e consequentemente o modo de falha é muito remota.
10	Praticamente impossível	É praticamente impossível detetar a causa e consequentemente o modo de falha.



## Anexo B – Resultados dos sistemas NPK

Nas tabelas B.1 a B.8 apresentam-se os resultados obtidos na determinação da temperatura de cristalização em laboratório e a temperatura de cristalização determinada pela metodologia de previsão. Os resultados determinados pelo método de previsão apresentam-se com o código de cores verde, laranja e vermelho para que seja mais fácil a visualização de quais os valores que se encontram dentro dos limites. Sendo que resultados a verde ( $\Delta T \leq 2^\circ\text{C}$ ) e laranja ( $2^\circ\text{C} < \Delta T \leq 4^\circ\text{C}$ ) encontram-se dentro dos limites estipulados e os resultados a vermelho ( $\Delta T > 4^\circ\text{C}$ ) não se encontram dentro dos limites. Por questões de confidencialidade neste anexo não se apresentam as formulações apenas o código do adubo.

Tabela B.1 - Resultados obtidos para o sistema Ureia- $\text{H}_3\text{PO}_4$ -KCl.

Designação	T <sub>crist</sub> laboratorial (°C)	T <sub>crist</sub> prevista pelo método (°C)
<b>Fase sólida: KCl</b>		
180	T <sub>ambiente</sub>	31
45	T <sub>ambiente</sub>	14
97	< -2	-7
213	< -2	-6
73	< -2	-10
225	< -2	-9
64	< -2	-13
42	6	3
332	14	15
382	< -2	-8
385	< -2	-4
404	2	-4
409	< -2	-10
420	5	0
423	5	-2
70	18	21
430	3	2
433	17	16
436	9	6
465	< -2	-14
467	0	-2
469	< -2	-11

Tabela B.2 - Resultados obtidos para o sistema Ureia-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-KCl (Continuação 1/2).

465	<-2	-14
467	0	-2
469	<-2	-11
497	<-2	-7
538	<-2	-5
577	<-2	-8
619	<-2	-12
630	<-2	-5
641	0	-3
642	<-2	-15
643	<-2	-8
769	<-2	-15
731	0	-1
734	<-2	-21
4954	< -2	-7
853	<-2	-16
<b>Fase sólida: Ureia</b>		
208	< -2	-11
226	<-2	-11
218	-1	-9
103	<-2	-10
112	<-2	-11
219	<-2	-11
220	<-2	-9
401	<-2	-7
102	<-2	-10
443	<-2	-10
446	<-2	-10
449	<-2	-10
458	<-2	-10
452	<-2	-10
541	<-2	-10
544	<-2	-10
558	<-2	-11
561	<-2	-10
564	<-2	-9
736	<-2	-10

Tabela B.3 - Resultados obtidos para o sistema Ureia-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-KCl (Continuação 2/2).

782	<-2	-10
767	1	2
840	0	-3
841	<-2	-3
646	<-6	2
<b>Fase sólida: MAP/DAP</b>		
5630	< -2	20
62	16	14
235	4	6

Tabela B.4 - Resultados obtidos para o sistema 32N-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-KCl.

<b>Designação</b>	<b>T<sub>crist</sub> laboratorial (°C)</b>	<b>T<sub>crist</sub> prevista pelo método (°C)</b>
<b>Fase sólida: KCl</b>		
4956	< -2	0
5099	< -2	-5
5118	< -2	-10
48	T <sub>ambiente</sub>	35
44	16	17
331	9	16
403	2	-3
408	<-2	-9
419	3	3
422	4	0
39	1,5	3
768	<-2	-13
730	-1	3
5088	< -2	-10
309	<-2	-1
<b>Fase sólida: KNO<sub>3</sub></b>		
1894	10	15
733	9	16
796	10	11
852	16	17
1872	3	1
1892	11	9
4921	0	1

Tabela B.5 - Resultados obtidos para o sistema 32N-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-KCl (Continuação 1/3).

748	1	1
216	10	6
381	1	0
384	7	5
399	7	5
425	5	5
429	10	10
432	14	10
464	8	5
466	10	6
468	12,5	10
468	13	10
638	6	2
640	6	1
49	3	1
69	16	15
68	16	14
82	12	19
86	4	15
4887	2	11
4886	-1	6
435	16	13
492	12	16
834	4	4
843	1	4
41	<-2	-10
83	< -2	7
234	10	10
426	8	5
427	8	4
463	8	4
504	0	-3
505	4	-2
506	3	2
507	4,5	3
508	1,5	3
509	3	3
510	8,5	8
5163	< -2	-8



Tabela B.6 - Resultados obtidos para o sistema 32N-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-KCl (Continuação 2/3).

5087	9	12
620	-1	3
1890	11	17
1910	9	13
5098	T <sub>ambiente</sub>	23
83	3	11
246	0	8
247	2	12
1922	11	16
439	8	13
496	6	12
576	7	17
629	0	6
117	14	19
1927	0	3
3745	2	14
4910	-2	12
494	10	17
20-1-5 32N	9	17
<b>Fase sólida: KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub></b>		
4439	< -2	1
1888	8,5	10
781	<-2	-4
400	<-2	0
101	4	7
1888	9	10
1838	10	12
1920	17	15
442	3	1
451	6	6
537	-2	-1
445	10	7
<b>Fase sólida: MAP/DAP</b>		
1858	17	19
1918	11	-8
209	-1	-26
111	10	-6
455	4	-8
480	6	-16

Tabela B.7 - Resultados obtidos para o sistema 32N-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-KCl (Continuação 3/3).

546	1,5	-12
540	<-2	-20
543	<-2	-29
557	<-2	-28
560	<-2	-33
563	<-2	-37
448	5	-31
457	12	3
<b>Fase sólida: Ureia</b>		
4893	< -2	-10
1916	< -2	-9

Tabela B.8 - Resultados obtidos para o sistema 20N-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-KCl.

<b>Designação</b>	<b>T<sub>crist</sub> laboratorial (°C)</b>	<b>T<sub>crist</sub> prevista pelo método (°C)</b>
<b>Fase sólida: KCl</b>		
333	1	18
369	12	20
405	<-2	-2
410	<-2	-8
<b>Fase sólida: KNO<sub>3</sub></b>		
276	14	18
295	7	17
317	15	12
383	17	17
386	18	23
428	12	14
536	12,5	16
691	8	25
764	5	4
770	11	10
732	9	11
795	8	3
764	8	4
296	15	23

Tabela B.9 - Resultados obtidos para o sistema 20N-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-KCl (Continuação 1/2).

434	T <sub>ambiente</sub>	30
763	13	12
421	18	14
424	12	13
311	13	11
254	10	21
255	3	16
256	16	20
486	T <sub>ambiente</sub>	24
571	11	16
827	14	21
318	18,5	21
431	T <sub>ambiente</sub>	27
437	T <sub>ambiente</sub>	30
527	18,5	21
528	15	16
621	11	16
611	15	20
612	8	15
844	7	13
319	7	14
321	16	23
487	T <sub>ambiente</sub>	22
735	20	23
797	15	18
493	17	20
326	11	16
441	11	14
498	5	13
631	-2	8
<b>Fase sólida: KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub></b>		
402	<-2	-1
275	11	15
453	8	7
539	<-2	-1

Tabela B.10 - Resultados obtidos para o sistema 20N-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-KCl (Continuação 2/2).

737	<-2	2
783	<-2	-3
444	3	3
<b>Fase sólida: MAP/DAP</b>		
485	4	24
545	<-2	-40
562	<-2	-44
456	1	-12
450	4	-42
542	0	-29
302	6	2
565	<-2	-49
559	<-2	-36
<b>Fase sólida: NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub></b>		
802	4	1
803	3	1

Tabela B.11 - Resultados obtidos para o sistema Ureia-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-KNO<sub>3</sub>.

<b>Designação</b>	<b>T<sub>crist</sub> laboratorial (°C)</b>	<b>T<sub>crist</sub> prevista pelo método (°C)</b>
<b>Fase sólida: KNO<sub>3</sub></b>		
238	T <sub>ambiente</sub>	25
240	T <sub>ambiente</sub>	26
367	T <sub>ambiente</sub>	27
489	16	19
697	15	18
130	14	15
390	9	13
625	9	14
1844	7	14
337	1	7
63	0	6
230	10	13
342	5	14

Tabela B.12 - Resultados obtidos para o sistema Ureia-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-KNO<sub>3</sub> (Continuação).

214	0	9
340	0	10
<b>Fase sólida: Ureia</b>		
232	<-2	-10
148	<-2	-10
567	<-2	-8
714	<-2	-10
207	< -2	-10

Tabela B.13 - Resultados obtidos para o sistema 32N-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-KNO<sub>3</sub>.

<b>Designação</b>	<b>T<sub>crist</sub> laboratorial (°C)</b>	<b>T<sub>crist</sub> prevista pelo método (°C)</b>
<b>Fase sólida: KNO<sub>3</sub></b>		
237	T <sub>ambiente</sub>	25
239	T <sub>ambiente</sub>	26
488	20,5	19
459	18	21
100	16,5	15
491	16	17
229	11,5	14
4953	11	15
624	11	14
236	10	14
512	9	12
227	13	13
391	8	13
1794	7	11
589	7	9
592	6	10
215	5	10
339	11	11
336	4	7
515	4	9
632	5	7

Tabela B.14 - Resultados obtidos para o sistema 32N-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-KNO<sub>3</sub> (Continuação).

3-1-9 Pobre CI 32N	10	14
<b>Fase sólida: Ureia</b>		
713	1	1
206	-2	-5
231	<-2	2
394	<-2	-8
147	<-2	2
502	<-2	-1
566	<-2	<-2

Tabela B.15 - Resultados obtidos para o sistema 20N-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-KNO<sub>3</sub>.

<b>Designação</b>	<b>T<sub>crist</sub> laboratorial (°C)</b>	<b>T<sub>crist</sub> prevista pelo método (°C)</b>
<b>Fase sólida: KNO<sub>3</sub></b>		
294	14	16
320	7	11
322	16	20
338	4	6
366	18	19
388	14	15
389	9	12
460	18	20
484	12	14
490	18	18
513	9	11
516	5	7
590	7	8
626	11	14
634	6	6
341	4	10
343	6	16
503	7	12
554	2	12
572	14	18

Tabela B.16 - Resultados obtidos para o sistema 20N-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-KNO<sub>3</sub> (Continuação).

3-1-9 Pobre Cl NA	12	14
341	4	12
343	6	18
503	7	14
554	2	14
572	14	19
<b>Fase sólida: NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub></b>		
395	1	2
502	<-2	-15
525	< -2	-8

Tabela B.17 - Resultados obtidos para o sistema 32N-KCl.

<b>Designação</b>	<b>T<sub>crist</sub> laboratorial (°C)</b>	<b>T<sub>crist</sub> prevista pelo método (°C)</b>
<b>Fase sólida: KCl</b>		
378	<-2	-3
1906	-2	1
<b>Fase sólida: KNO<sub>3</sub></b>		
604	T <sub>ambiente</sub>	40
645	10	16
<b>Fase sólida: Ureia</b>		
644	<-2	-10

Tabela B.18 - Resultados obtidos para o sistema  $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-KCl}$ .

Designação	T <sub>crist</sub> laboratorial (°C)	T <sub>crist</sub> prevista pelo método (°C)
<b>Fase sólida: KCl</b>		
406	<-2	-5
407	11	11
1874	9	7
<b>Fase sólida: <math>\text{KH}_2\text{PO}_4</math></b>		
418	1	16
461	15	16
462	2	20
694	5	8